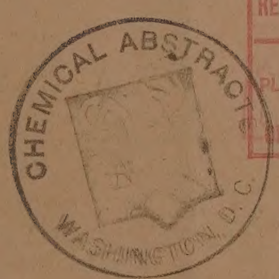
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 9

СЕНТЯБРЬ

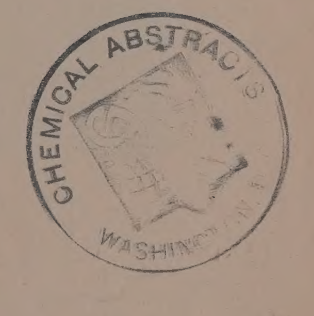
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1957

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 25/IX 1957 г. Т-08919 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. $4^1/_4$
Печ. л. 11,65 + влк. 4Уч.-изд. л. 13,1 Тираж 3700 экз. Зак. 1850

2-я типография Издательства Академии наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10



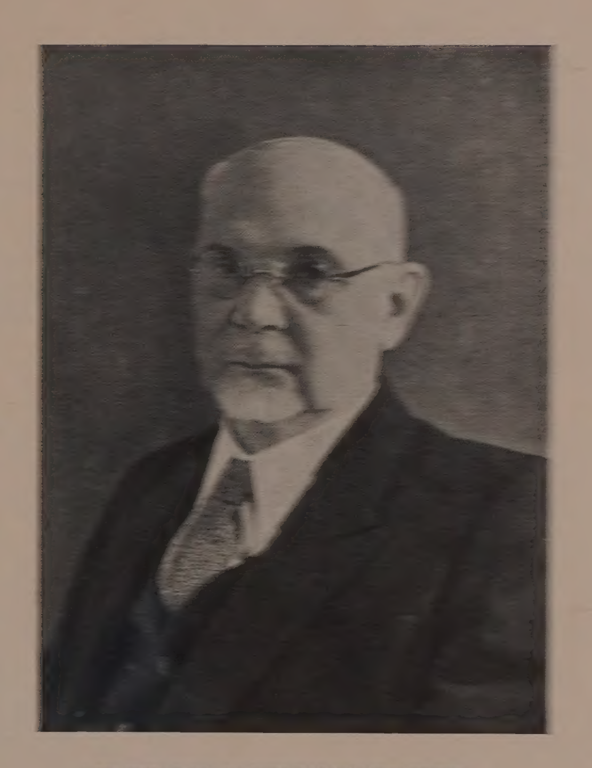
Глубокоуважаемый и дорогой Александр Ерминингельдович!

Отделение химических наук Академии наук СССР и Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» сердечно поздравляют Вас с славным восьмидесятилетием со дня рождения и присвоением звания Героя Социалистического Труда.

Вы являетесь одним из наиболее выдающихся химиков-органиков, достойным продолжателем традиций великих русских химиков — Зинина, Бутлерова. Ваши известные исследования в области теоретической органической химии и синтеза, особенно в области фосфорорганических соединений, внесли неоценимый вклад в химическую науку. В течение многих лет Вы руководите Казанским филиалом Академии наук СССР, умело сочетая эту работу с важнейшими теоретическими исследованиями в области органической химии.

Желаем Вам, дорогой Александр Ерминингельдович, доброго здоровья и дальнейших творческих успехов.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР
И РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ АН СССР,
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»



АЛЕКСАНДР ЕРМИНИНГЕЛЬДОВИЧ
АРБУЗОВ



ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

Э. Н. ДЕЙЧМАН

О СМЕШАННЫХ ФЕРРОЦИАНИДАХ ИНДИЯ С РУБИДИЕМ И ЦЕЗИЕМ

Как нами было установлено в предыдущем сообщении [1], ионы индия реагируют с ферроцианидами лития, натрия и калия, образуя во всех трех системах нормальный ферроцианид индия состава $In_4[Fe(CN_6]_3$ и, кроме того, в системе с ферроцианидом калия — смешанную соль $KIn[Fe(CN_6]$. В дальнейшем нами были поставлены опыты по изучению взаимодействия ионов индия с ферроцианидами рубидия и цезия. В настоящей работе приводятся результаты изучения систем $InCl_3—Rb_4[Fe(CN)_6]—H_2O$ и $InCl_3—Cs_4[Fe(CN)_6]J—H_2O$ методами растворимости, электропроводности, измерения э. д. с. и светопогашения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы хлористого индия готовили по методу, описанному в предыдущей работе [1]. Ферроцианиды рубидия и цезия приготовляли нейтрализацией раствора железисто-синеродистоводородной кислоты соответственно углекислым рубидием и цезием. Титр полученных растворов устанавливали при помощи перманганата калия. Следует, однако, отметить, что при установлении титра раствора ферроцианида цезия встретилось затруднение, связанное с выпадением осадка смешанного ферроцианида цезия и марганца, в условиях, обычно принятых для титрования. В связи с этим были поставлены опыты по подысканию оптимальных условий для точного определения цезия в растворе.

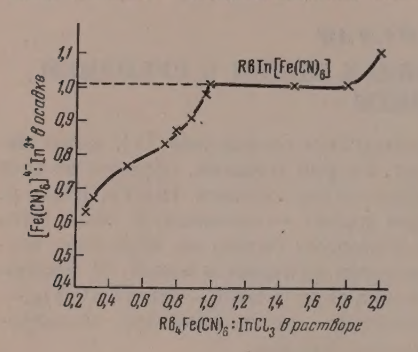
Экспериментально было установлено, что титрование следует проводить в очень разбавленных, не более чем $0,01M$ растворах цезия, содержащих 5% серной кислоты. Ошибка титрования в данных условиях практически вполне допустима. Исходная концентрация $InCl_3$ во всех опытах составляла 0,01 *мол/л*; содержание $Rb_4[Fe(CN)_6]$ в исходных смесях изменялось от 0,0025 до 0,02 *мол/л*, $Cs_4[Fe(CH_6)]$ от 0,0025 до 0,03 *мол/л*.

Система $InCl_3—Rb_4[Fe(CN)_6]—H_2O$

Данные по растворимости приведены в табл. 1 и изображены на фиг. 1. Содержание $InCl_3$ в насыщенном растворе, как это видно из табл. 1, постепенно уменьшается; с увеличением количества ферроцианида рубидия в системе и при отношении $Rb_4[Fe(CH)_6 : InCl_3$ в исходной смеси, равном 0,9; индий в растворе практически полностью отсутствует. Вновь прибавляемые количества $Rb_4[Fe(CN)_6]$ поглощаются осадком ферроцианида индия до отношения $Rb_4[Fe(CN)_6] : InCl_3 = 1,0$. Начиная с этого момента, в растворе появляются свободные ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Результаты исследования растворимости свидетельствуют об образовании в системе одного смешанного ферроцианида состава $RbIn[Fe(CN)_6]$ при молярном отношении компонентов в исходной смеси 1,0. Состав соединения не меняется и при значительном избытке в растворе ферроцианида рубидия. Так, при отношении $Rb_4[Fe(CN)_6] : InCl_3= 2,0$ состав осадка остается неизменным, но осадок $RbIn[Fe(CN)_6]$ в этой точке адсорбирует из раствора незначительное количество избыточного $Rb_4[Fe(CN)_6]$.

Резко меняется и структура осадков; они становятся коллоидными, медленно отстаиваются и трудно фильтруются и промываются. Форма кривой осаждения $InCl_3$ при помощи $Rb_4[Fe(CN)_6]$ дает все основания предполагать, что в ходе взаимодействия образуются твердые растворы. Относительное содержание смешанного ферроцианида в осадке увеличивается и при отношении $Rb_4[Fe(CN)_6] : InCl_3$ в исходной смеси, равной 1,0, достигает 100%. Кривая осаждения при этом практически совпадает с осью абсцисс. Появляющиеся затем свободные ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$ сильно пептизируют осадок $RbIn[Fe(CN)_6]$ и приводят к образованию коллоидного раствора.



Фиг. 1. Растворимость в системе $InCl_3$—$Rb_4[Fe(CN)_6]$—H_2O

Интересные результаты были получены при определении светопогашения в той же системе. В табл. 2 приведены данные титрования 0,0037*M* раствора $InCl_3$ 0,0640 *M* раствором $Rb_4[Fe(CN)_6]$. Экстинкция быстро возрастает с увеличением количества $Rb_4[(Fe(CN)_6]$ в системе до тех пор, пока отношение компонентов в исходной смеси станет равным 0,97, после чего происходит резкий скачок и падение экстинкции при отношении $Rb_4[Fe(CN)_6] : InCl_3 = 1,0$ в точке образования $RbIn[Fe(CN)_6]$. Кривая удельной электропроводности (табл. 2) показывает лишь незначительный перегиб в точке, соответствующей образованию $RbIn[Fe(CN)_6]$. Данные по растворимости, светопогашению и удельной электропроводности подтверждаются результатами измерения э. д. с. в той же системе (табл. 3), показывающей перегиб в точке молярных отношений $Rb_4[Fe(CN)_6] : InCl_3 = 1,0$.

При титровании наблюдается медленное прохождение реакции, в связи с этим необходимо было длительное перемешивание раствора, так как иначе потенциал электрода неустойчив и принимает колеблющиеся значения. Наиболее медленно протекает реакция в точке образования

Таблица 1

Растворимость в системе $InCl_3$—$Rb_4Fe(CN)_6$—H_2O

($InCl_3$ в исходной смеси равно 0,01 *М/л*)

В исходной смеси в *мол/л*	Найдено в насыщенном растворе в *мол/л*		$[Fe(CN)_6]^{4-} : In^{3+}$		Состав осадка
$Rb_4[Fe(CN)_6]$	In^{3+}	$Fe(CN)_6]^{4-}$	в исходной смеси	в осадке	
0,0025	0,0060	—	0,25	0,63	Фазы переменного состава
0,0030	0,0056	—	0,30	0,68	
0,0050	0,0036	—	0,50	0,78	
0,0060	0,0032	—	0,60	0,88	
0,0075	0,0008	—	0,75	0,82	
0,0080	0,0010	—	0,80	0,88	
0,0090	—	—	0,90	0,90	
0,0095	—	—	0,95	0,95	
0,0098	—	—	0,98	0,98	
0,0100	—	—	1,0	1,00	$RbIn[Fe(CN)_6]$
0,0110	—	0,001	1,1	1,00	$RbIn[Fe(CN)_6]$
0,0150	—	0,005	1,5	1,00	$RbIn[Fe(CN)_6]$
0,0200	—	0,0086	2,0	1,14	$RbIn[Fe(CN)_6]$

Таблица 2

Измерение светопогашения и электропроводности (ϰ) в системе $InCl_3—Rb_4[Fe(CN_6)]—H_2O$

Светопогашение 100 *мл* 0,0037 *M* $InCl_3$			Уд. электропроводность	
$Rb_4Fe(CN)_6$ 0,064 *M* в *мл*	$\frac{Rb_4Fe(CN)_6}{InCl_3}$ в исходной смеси	ε	$\frac{Rb_4Fe(CN)_6}{InCl_3}$ в исходной смеси	ϰ $ом^{-1}см^{-1}$
1,0	0,17	0,036	0,25	0,0027
2,0	0,35	0,125	0,30	0,0029
3,0	0,52	0,229	0,50	0,0037
4,0	0,69	0,328	0,60	0,0038
4,5	0,78	0,377	0,75	0,0042
5,0	0,86	0,409	0,80	0,0045
5,3	0,91	0,409	0,90	0,0049
5,6	0,97	0,409	0,95	0,0048
5,8	1,0	0,215	0,98	0,0049
6,0	1,04	0,215	1,00	0,0049
7,0	1,2	0,180	1,10	0,0054
8,0	1,4	0,161	1,50	0,0070
9,0	1,55	0,143	2,00	0,0088
11,0	1,9	0,125		
13,0	2,2	0,108		
14,0	2,4	0,086		

Таблица 3

Потенциометрическое титрование $InCl_3$ при помощи $Rb_4[Fe(CN)_6]$

($InCl_3$ — 0,005475 *M* 20 *мл*; $Rb_4[Fe(CN)_6]$ 0,064 *M* + 20 *мл* спирта)

$Rb_4[Fe(CN)_6]$ в *мл*	э. д. с. в mV	$\frac{Rb_4[Fe(CN)_6]}{InCl_3}$	$Rb_4[Fe(CN)_6]$	э. д. с. в mV	$\frac{Rb_4[Fe(CN)_6]}{InCl_3}$
0,5	250	0,15	3,0	299	0,88
0,7	255	0,20	3,1	299	0,91
1,0	260	0,29	3,2	299	0,93
1,3	265	0,38	3,3	299	0,964
1,5	270	0,44	3,4	289	0,993
2,0	280	0,58	3,5	286	1,02
2,5	280	0,73	3,6	200	1,05
2,7	289	0,79	3,7	187	1,08
2,9	299	0,85	4,0	100	1,17

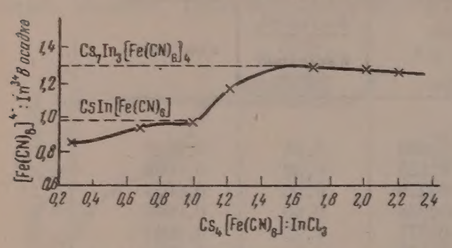
$RbIn[Fe(CN)_6]$. Таким образом, на основании полученных результатов можно считать установленным, что при взаимодействии $InCl_3$ с $Rb_4[Fe(CN)_6]$ образуется только одно соединение состава — $RbIn[Fe(CN)_6]$.

Система $InCl_3 — Cs_4[Fe(CN)_6] — H_2O$

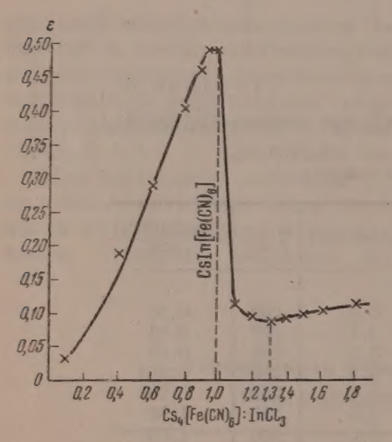
Данные, полученные по методу растворимости, приведены в табл. 4 и изображены на фиг. 2. По ходу кривой осаждения индия видно, что реакция с ферроцианидом цезия протекает в три стадии с образованием двух смешанных ферроцианидов и фаз переменного состава. Из данных табл. 4 следует, что даже в начальной стадии взаимодействия компонентов в системе не образуется нормальный ферроцианид индия. Осадок содержит цезий даже в первом опыте, где отношение $Cs_4[Fe(CN)_6] : InCl_3$ в исходной смеси равно — 0,25; в осадке — 0,93. Величина этого от-

ношения в осадке продолжает увеличиваться, приближаясь к 1,0 и в точке с исходным молярным отношением $Cs_4[Fe(CN)_6]$: $InCl_3$, равным 0,9, образуется смешанный ферроцианид $CsIn[Fe(CN)_6]$.

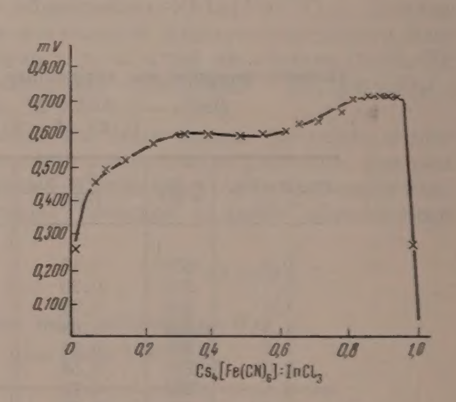
При увеличении концентрации $Cs_4[Fe(CN)_6]$ в растворе количество его в осадке также увеличивается с каждым опытом, и отношение $Cs_4[Fe(CN)_6]:InCl_3$ изменяется от 1,0 до 1,33. Это явление дальнейшего взаимодействия осадка $CsIn[Fe(CN)_6]$ с $Cs_4[Fe(CN)_6]$ можно объяснить либо образованием в системе инконгруэнтно растворимой новой двойной соли, содержащей большее количество цезия, либо образованием твердых растворов $Cs_4[Fe(CN)_6]$ в $CsIn[Fe(CN)_6]$, что наиболее вероятно на этом участке диаграммы растворимости. В точке отношения $Cs_4[Fe(CN)_6]:InCl_3 = 1,4$ состав осадка отвечает соединению $Cs_7In_3[Fe(CN)_6]_4$. Отношение $[Fe(CN)_6]^{4-} : In^{3+}$ в осадке в этой точке равно 1,33. Только после этого момента начинает появляться избыток ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Дальнейшее увеличение содержания ферроцианида цезия в системе не приводит к какому-либо изменению состава осадка.



Фиг. 2. Растворимость в системе $InCl_3 — Cs_4[Fe(CN)_6] — H_2O$

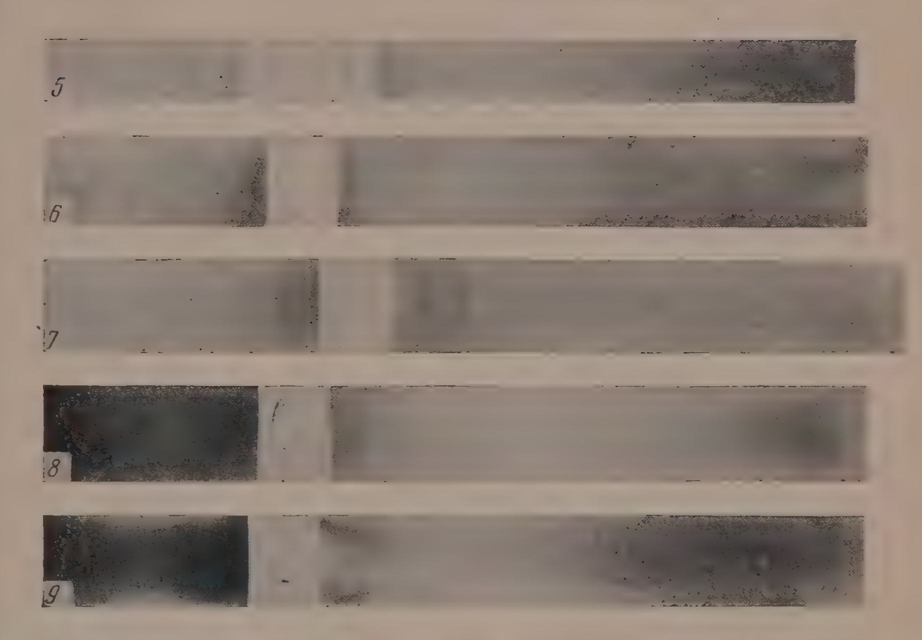


Фиг. 3. Светопогашение в системе $InCl_3 — Cs_4[Fe(CN)_6] — H_2O$



Фиг. 4. Э. д. с. в системе $InCl_3 — Cs_4[Fe(CN)_6] — H_2O$

В табл. 5. приведены результаты изменения электропроводности и светопогашения. Кривая изменения удельной электропроводности показывает два перегиба, отвечающие образованию двух соединений $CsIn[Fe(CN)_6]$ и $Cs_7In_3[Fe(CN)_6]_4$. Несколько отличный результат был получен при измерении светопогашения (табл. 5). Экстинкция, как это видно из фиг. 3, резко повышается и дает четко выраженный максимум, отвечающий составу $CsIn[Fe(CN)_6]$, затем прибавление новых порций $Cs_4[Fe(CN)_6]$ приводит к резкому падению экстинкции вследствие пептизации осадка и далее — к очень слабо выраженному минимуму в точке, отвечающей образованию $Cs_7In_3[Fe(CN)_6]_4$. В табл. 6 представлены результаты потенциометрического титрования 20 *мл* 0,01024 *M* раствора $InCl_3$ — 0,0408 *M* раствором $Cs_4[Fe(CN)_6]$. Как видно из фиг. 4, образование $CsIn[Fe(CN)_6]$ находит четкое выражение на диаграмме.



Фиг. 5. Ренгтенограмма $In_4[Fe(CN)_6]_3$. Фиг. 6. Рентгенограмма $K_4[Fe(CN)_6]$
Фиг. 7. Рентгенограмма $RbIn[Fe(CN)_6]$. Фиг. 8. Рентгенограмма $CsIn[Fe(CN)_6]$
Фиг. 9. Рентгенограмма $Cs_7In_3[Fe(CN)_6]_4$

Таблица 4

Данные по растворимости в системе $InCl_3$—$Cs_4[Fe(CN)_6]$—H_2O
($InCl_3$ в исходной смеси равно 0,01 *М*)

В исходной смеси в *мол/л*	Найдено в насыщенном растворе в *мол/л*		$[Fe(CN)_6]^{4-}$	In^{3+}	Состав осадка
$Cs_4[Fe(CN)_6]$	In^{3+}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	в исходной смеси	в осадке	
0,0025	0,0073	—	0,25	0,93	
0,0050	0,0045	—	0,50	0,91	
0,0066	0,0031	—	0,66	0,96	
0,0075	0,0024	—	0,75	0,98	
0,0090	0,0010	—	0,90	1,00	$CsIn[Fe(CN)_6]$
0,0100	—	—	1,00	1,00	
0,0110	—	—	1,10	1,10	
0,0120	—	0,0003	1,20	1,17	
0,0140	—	0,0007	1,40	1,33	$Cs_7In_3[Fe(CN)_6]_4$
0,0150	—	0,0016	1,50	1,34	
0,0170	—	0,0042	1,70	1,28	
0,0200	—	0,0067	2,00	1,33	
0,0300	—	0,0165	3,00	1,35	

Таблица 5

Измерение удельной электропроводности и светопогашения в системе $InCl_3$—$Cs_4[Fe(CN_6)]$—H_2O

Уд. электропроводность		Светопогашение (100 *мл* 0,0037 *М* $InCl_3$)		
$\frac{Cs_4Fe(CN)_6}{InCl_3}$ в исходной смеси	$\varkappa$ $ом^{-1}см^{-1}$	$Cs_4[Fe(CN)_6]$ 0,037 *М* в *мл*	$\frac{Cs_4[Fe(CN)_6]}{InCl_3}$	экстинкция, ε
0,25	0,0027	1,0	0,10	0,027
0,35	0,0030	2,0	0,20	0,061
0,50	0,0034	4,0	0,40	0,180
0,75	0,0042	6,0	0,60	0,292
0,80	0,0043	7,0	0,70	0,347
0,90	0,0045	8,0	0,80	0,420
1,00	0,0048	9,0	0,90	0,469
1,10	0,0051	9,6	0,96	0,469
1,20	0,0052	9,8	0,98	0,489
1,30	0,0052	10,0	1,00	0,489
1,60	0,0064	10,5	1,05	0,463
2,00	0,0078	11,0	1,10	0,131
		12,0	1,20	0,086
		12,5	1,25	0,081
		13,5	1,35	0,083
		15,0	1,50	0,100
		18,0	1,80	0,119
		25,0	2,50	0,119

В связи с тем, что определение кристаллизационной воды во всех синтезированных ферроцианидах представляет значительные трудности, оно проводилось несколькими методами: по разности, после определения индия и $[Fe(CN)_6]^{4-}$, по Елицуру [2], по Фишеру [3], и обезвоживанием навески соли при помощи NaF [4]. По полученным средним результатам ферроцианиды представляют собой следующие гидраты:

$$In_4[Fe(CN_6)_3 \cdot 10H_2O; \quad KIn[Fe(CN)_6] \cdot H_2O;$$

$$RbIn[Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O; \quad CsIn[Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O.$$

Таблица 6

Потенциометрическое титрование $InCl_3$ при помощи $Cs_4[Fe(CN)_6]$

$InCl_3$ 0,00547 *M*, 40 *мл*			$InCl_3$ 0,00547 *M*, 40 *мл*		
$Cs_4[Fe(CN)_6]$ 0,036 *M* в *мл*	э. д. с. в mV	$\frac{Cs_4[Fe(CN)_6]}{InCl_3}$	$Cs_4[Fe(CN)_6]$ 0,036 *M* в *мл*	э. д. с. в mV	$\frac{Cs_4[Fe(CN)_6]}{InCl_3}$
0,1	259	0,016	3,8	612	0,63
0,2	339	0,033	4,0	622	0,66
0,4	473	0,066	4,4	631	0,72
0,6	503	0,099	4,8	656	0,79
1,0	529	0,16	5,0	706	0,82
1,4	575	0,23	5,2	723	0,86
1,8	599	0,30	5,4	723	0,89
2,0	600	0,33	5,6	723	0,92
2,4	592	0,40	5,9	700	0,95
3,0	592	0,49	6,0	270	0,99
3,4	596	0,56			

На воздухе ферроцианиды не меняют свой цвет. Насыщенные растворы, содержащие избыток $Cs_4[Fe(CN)_6]$, при стоянии разлагаются и синеют. Данные кристаллооптического анализа ферроцианидов, проведенного Э. Е. Буровой, приведены в табл. 7.

Результаты рентгенографического анализа ферроцианидов, проведенного Кузнецовым и Поповой [5], на фиг. 5, 6, 7, 8 и 9 подтверждают сделанные ранее выводы. Так, рентгенограммы $In_4[Fe(CN)_6]_3$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ резко отличны; они показывают, что соединения не изоморфны с $K_4[Fe]\cdot$ $\cdot(CN)_6]$. $KIn[Fe(CN)_6]$ дает рентгенограмму аморфного вещества.

Таблица 7

Кристаллооптические данные ферроцианидов индия

Наименование ферроцианидов индия	Внешний вид	Показатель преломления, *n*
$In_4[Fe(CN)_6]_3$	Однородная изотропная фаза	1,576
$KIn[Fe(CN)_6]$	Изотропная масса существенно отличается от $In_4[Fe(CN_6)]_3$	1,600
$RbIn[Fe(CN)_6]$	Изотропная стеклообразная масса	1,584
$CsIn[Fe(CN)_6]$	Стеклообразная масса	1,605
$Cs_7In_3[Fe(CN)_6]_4$	Стеклообразная масса	1,595

Все образцы рубидий-индиевых ферроцианидов до отношения $Rb_4[Fe(CN)_6]$: $:InCl_3$, равного 1,0, изоморфны между собой, причем с уменьшением отношения $Rb_4[Fe(CN)_6] : InCl_3$ наблюдается постоянство межплоскостных расстояний в пределах погрешности определения для соответственных линий, что свидетельствует об образовании твердых растворов. По данным рентгенограмм, соединения $CsIn[Fe(CN)_6]$ и $Cs_7In_3[Fe(CN)_6]_4$ изоморфны. Все твердые фазы, выделенные при отношении $Cs_4[Fe(CN)_6] : InCl_3$, равном 1,1; 1,2 и 1,3, также изоморфны между собой, что характерно для образования твердых растворов.

На основании рентгенограмм порошков следует, что нормальный ферроцианид индия при промывке водой не изменяет свою кристаллическую структуру и является устойчивым соединением. Ячейка нормального ферроцианида индия, вероятно простая, тетрагональная, с периодами $a = 7{,}25$ *кх*; $c = 5{,}95$ *кх*; $c/a = 0{,}82$. Смешанные ферроцианиды рубидия и индия, с одной стороны, и цезия и индия, с другой стороны, имеют близкие типы кристаллической структуры. Все исследованные ферроцианиды индия, как нормальные, так и смешанные, выделяются в системах в форме

весьма мелкодисперсных осадков с величиной кристалликов 10^{-6} *см*, а смешанный ферроцианид индия и калия даст рентгенограмму аморфного вещества.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Проведенные исследования по изучению химии ферроцианидов индия свидетельствуют о большом разнообразии, сложности протекающих реакций и их зависимости в основном от природы щелочного металла, присутствующего в растворе. В этом отношении полученные результаты находятся в полном соответствии с литературными данными, указывающими на то, что по способности соосаждаться с трудно растворимыми ферроцианидами щелочные металлы располагаются в следующий восходящий ряд: Li<Na<K<Rb<Cs. Этот ряд отличается постоянством и не зависит от тяжелого металла, входящего в молекулу ферроцианида. Взаимодействие ионов индия с ферроцианидами перечисленных щелочных металлов является этому наглядной иллюстрацией. Так, с ферроцианидами лития и натрия обнаружено было образование только нормального ферроцианида индия $In_4[Fe(CN)_6]_3$ [1]. Взаимодействие с ферроцианидом калия приводит к образованию двух соединений нормального ферроцианида и смешанного ферроцианида $KIn[Fe(CN)_6]$ [1].

. С ферроцианидом рубидия установлено образование одного смешанного ферроцианида $RbIn[Fe(CN)_6]$. По данным растворимости и рентгенографическим снимкам есть основание предполагать, что в начальной стадии реакции образуется нормальный ферроцианид индия, неустойчивый и переходящий затем с увеличением концентрации ферроцианида рубидия в твердый раствор.

В системе $InCl_3$—$Cs_4[Fe(CN)_6]$—H_2O процесс взаимодействия наиболее сложен, и реакция проходит в три стадии.

1. Образование смешанной соли $Cs_4[Fe(CN)_6] + InCl_3 \rightarrow CsIn[Fe(CN)_6]\downarrow + 3CsCl$.

2. Образование твердых растворов $Cs_4[Fe(CN)_6]$ в $CsIn[Fe(CN)_6]$ до насыщения.

3. Образование второго смешанного ферроцианида $Cs_7In_3[Fe(CN)_6]_4$ из насыщенного твердого раствора. В этом проявилось характерное стремление цезия к образованию двойных ферроцианидов с максимальным содержанием щелочного металла. Образование нормального ферроцианида не имеет места в данной системе даже в начальной стадии реакции. Таким образом, способность индия образовывать смешанные мало растворимые ферроцианиды щелочных металлов может быть представлена в табл. 8.

Таблица 8

Смешанные ферроцианиды индия с щелочными металлами

$Me_4[Fe(CN)_6]$	$Li_4[Fe(CN)_6]$	$Na_4[Fe(CN)_6]$	$K_4[Fe(CN)_6]$	$Rb_4[Fe(CN)_6]$	$Cs_4[Fe(CN)_6]$
Состав твердых фаз, образованных в системах $InCl_3$—$Me_4[Fe(CN)_6]$—H_2O	$In_4[Fe(CN)_6]_3$	$In_4[Fe(CN)_6]_3$	$In_4[Fe(CN)_6]_3$ $KIn[Fe(CN)_6]$	Фаза переменного состава $In_4[Fe(CN)_6] \cdot$ $\cdot xRb_4[Fe(CN)_6]$ $x < 1$ $RbIn[Fe(CN)_6]$	$CsIn[Fe(CN)_6]$ Фава переменного состава $CsIn[Fe(CN)_6] \cdot$ $\cdot xCs_4[Fe(CN)_6]$ $\left(x < \frac{1}{4}\right)$ $Cs_7In_3[Fe(CN)_6]_4$

Проведенное исследование по изучению химии ферроцианидов индия позволило разработать новые аналитические методы определения индия: потенциометрический и объемный для определения индия при помощи ферроцианида натрия [6].

ВЫВОДЫ

1. Изучены системы $InCl_3$—$Rb_4[Fe(CN)_6]$—H_2O и $InCl_3$—$Cs_4[Fe(CN)_6]$—H_2O методами растворимости, электропроводности, потенциометрическим и светопогашения.

2. Найдено, что в системе $InCl_3$—$Rb_4[FeCN)_6]$—H_2O ионы индия реагируют, образуя твердые растворы и смешанный ферроцианид состава $RbIn[Fe(CN)_6]$.

3. В системе $InCl_3$—$Cs_4[Fe(CN)_6]$—H_2O помимо смешанного ферроцианида $CsIn[Fe(CN)_6]$ образуется твердый раствор и при соответствующих отношениях второй смешанный ферроцианид $Cs_7In_3[Fe(CN)_6]_4$.

4. Проведен химический, кристаллооптический и рентгенографический анализ ферроцианидов индия.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
29.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Н. Дейчман и И. В. Тананаев, Химия редких элементов, 1955, стр. 2,37.
2. А. Г. Елицур, Зав. лаб. 12, 794 (1946).
3. Д. Митчели Д. Смит, Акваметрия, ИЛ, М., 1952, стр. 27.
4. И. В. Тананаев и М. И. Левина, ЖПХ 17, 356 (1944).
5. В. Г. Кузнецов, Отчет ИОНХ 1956.
6. Э. Н. Дейчман и И. В. Тананаев, Объемный и колориметрический методы определения индия, Отчет ИОНХ, 1, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

Н. Н. АВГУЛЬ, Г. И. БЕРЕЗИН, А. В. КИСЕЛЕВ и И. А. ЛЫГИНА

ЭНЕРГИЯ АДСОРБЦИОННОЙ СВЯЗИ И ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ Н. АЛКАНОВ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖЕ

В работах [1, 2] этой серии была выведена теоретическая формула для энергии адсорбции н. алкана на поверхности графита

$$-\Phi = 0{,}9 + 1{,}85\,n \ \textit{ккал/мол}, \qquad (1)$$

где n — число атомов углерода в молекуле н. алкана. Значения констант в этой формуле получены суммированием энергии взаимодействия отдельных звеньев молекулы алкана со 100 ближайшими атомами углерода решетки графита и интегрированием взаимодействий с остальным ее объемом. Потенциал взаимодействий учитывался по формуле Леннард-Джонса, причем константа притяжения рассчитывалась по квантово-механической формуле Кирквуда из поляризуемостей и магнитных восприимчивостей звеньев молекулы углеводорода и решетки графита, а константа отталкивания выражалась через константу притяжения и равновесное расстояние, которое находилось как сумма ван-дерваальсового радиуса звеньев молекулы и половины межплоскостного расстояния в решетке графита. Таким образом, энергия адсорбции алканов была выражена только через их электрические, магнитные и геометрические свойства и через такие же свойства решетки графита.

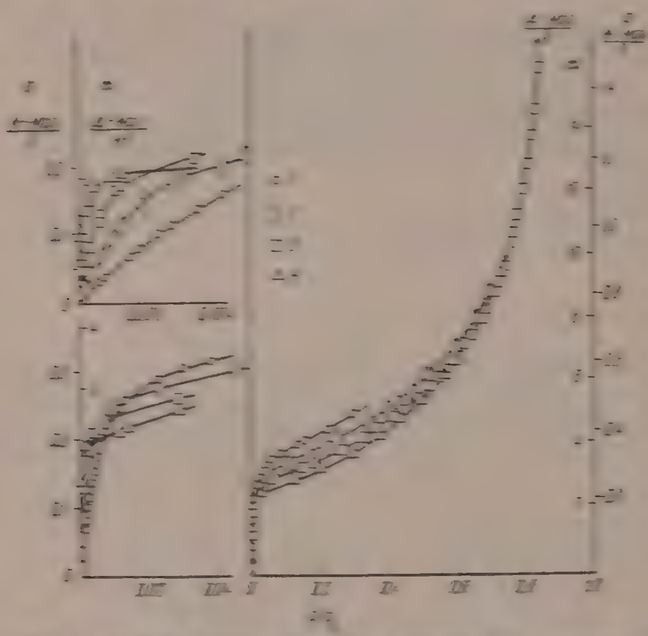
В работе [1] было показано также, что вычисленная по формуле (1) величина энергии адсорбции для н. гексана близко совпадает с дифференциальной теплотой адсорбции гексана на однородной части поверхности графитированной сажи. Представляло интерес определить дифференциальные теплоты адсорбции паров ряда н. алканов на однородной поверхности графитированной сажи и установить, совпадает ли инкремент теплоты адсорбции на группу CH_2 с соответствующим инкрементом энергии адсорбционных сил, определенным из теоретической формулы (1)*. Кроме того, представляло интерес определить и другие термодинамические характеристики адсорбции н. алканов на поверхности графитированной сажи и установить их зависимость от числа атомов углерода в их молекуле. В настоящей работе это сделано для н. пентана, н. гептана и н. октана. Данные для н. гексана были получены нами в работе [1], а теплоту адсорбции н. бутана на графитированной саже мы оценили из данных работы [4]. Таким образом, мы могли сравнить теоретическую формулу (1) с теплотами адсорбции пяти нормальных алканов.

---

* В работе [3] проводилось определение теплоты адсорбции ряда алканов, но для исследования была взята канальная сажа с шероховатой окисленной неоднородной поверхностью, благодаря чему теплоты адсорбции этих углеводородов непрерывно падали с ростом степени заполнения поверхности θ (см. также [1]). Поэтому из данных работы [3] нельзя вычислить теплоту адсорбции алканов на чистой и однородной поверхности графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

[illegible]



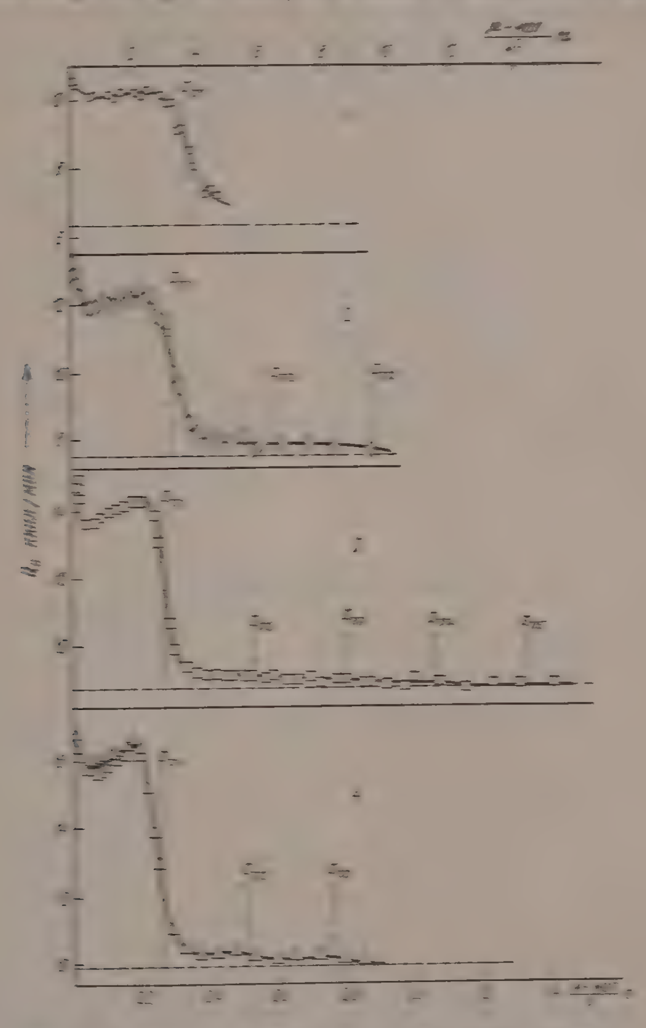
[illegible]

[illegible]

Таблица 1

[illegible]

[illegible]



наиболее подробно изученном в области полимолекулярной адсорбции, имеет место ступенеобразное падение теплоты адсорбции и при переходе от второго слоя к третьему и т. д. Благодаря большой энергии адсорбции н. октана (фиг. 2) изотерма адсорбции его паров поднимается столь круто, что равновесное давление паров остается ничтожным, вплоть до покрытия 70% поверхности сажи. Очевидно, что в этом случае, как и в ряде случаев необратимой хемосорбции [7], теплоту адсорбции нельзя оценить из изостер. Измерения же теплот адсорбции в нашем калориметре с постоянным теплообменом дают здесь еще вполне надежные результаты.

Термодинамика адсорбции н. алканов на графитированной саже

Уравнения изотерм адсорбции. В работе [1] было показано, что изотерма адсорбции гексана на графитированной саже хорошо выражается уравнением Ленгмюра и уравнением БЭТ. В случае адсорбции паров н. пентана и н. гептана эти уравнения также хорошо применимы*. Определение констант уравнения Ленгмюра K_1 и уравнения БЭТ c в случае очень сильно адсорбирующихся веществ (большие K_1 и c) из линейного графика этих уравнений затруднительно вследствие малой величины отрезка, отсекаемого на оси ординат. Однако это не влияет на точность определения другой константы — емкости плотного монослоя α_m. В табл. 2 приведены константы этих уравнений и пределы относительных давлений p/p_s и степени заполнения θ, в которых эти уравнения выполняются.

Таблица 2

Константы уравнений Ленгмюра и БЭТ и пределы их применимости для адсорбции н. алканов на графитированной саже

Углеводороды	Уравнение Ленгмюра			Уравнение БЭТ				
	α_m, μ-мол/м²	K_1	пределы применимости до θ	α_m, μ-мол/м²	ω_0, Å²	c	пределы применимости до θ	пределы применимости до p/p_s
н. Пентан	3,97	170	0,90	3,68	45,0	180	1,2	0,20
н. Гексан	3,24	530	0,95	3,21	51,5	—	1,5	0,35
н. Гептан	2,89	1500*	0,90	2,89	57,3	—	2,0	0,50
н. Октан	—	—	—	2,73	61,0	—	2,2	0,55

* Определено из стандартной работы адсорбции, см. ниже.

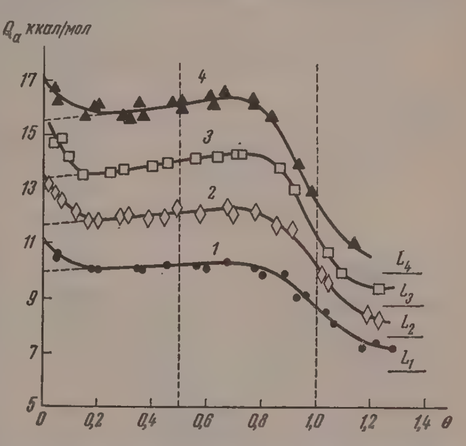
Из фиг. 2 видно, что в области мономолекулярного заполнения оправдывается и теоретическая предпосылка уравнения Ленгмюра — теплоты адсорбции; после начального падения в узком интервале величин θ, связанного с оставшейся неоднородностью поверхности сажи, близки к постоянству. Подъем теплоты адсорбции к максимуму у завершения заполнения монослоя даже в случае октана не превышает 6% от начальной теплоты адсорбции для однородной поверхности Q_{a} $_0$.

Как указывалось, уравнение БЭТ хорошо применимо для полимолекулярной адсорбции всех четырех паров. Вместе с тем при переходе от пентана к октану наблюдается расширение пределов применимости

* Проверить применимость уравнения Ленгмюра в случае адсорбции н. октана нельзя из-за крайне малых величин равновесного давления в мономолекулярной области.

этого уравнения в область более высоких p/p_s и θ. Это становится понятным при рассмотрении кривых дифференциальной теплоты адсорбции, приведенных на фиг. 2. При переходе от пентана к октану резко увеличивается чистая теплота адсорбции в первом слое $Q_{a1} - L$, а также наблюдается все более резкое падение теплоты адсорбции при переходе от первого слоя ко второму. И хотя теплота адсорбции во втором слое Q_2 еще не равна теплоте конденсации L, относительная величина $Q_{a2} - L / Q_{a1} - L$ с ростом n уменьшается. Таким образом, соответствующая предпосылка уравнения БЭТ $Q_{a2} - L \ll Q_{a1} - L$ при переходе от пентана к октану выполняется все лучше. Дальнейшему расширению области выполнения уравнения БЭТ в сторону больших p/p_s, т. е. в сторону более толстых слоев, препятствует неравенство теплот адсорбции во втором, третьем и в последующих слоях. Разница в абсолютных величинах этих теплот адсорбции незначительна, но чистые теплоты адсорбции $Q_{a2} - L$, $Q_{a3} - L, \ldots$ различаются, как видно из фиг. 2, весьма существенно.

Из величины емкости плотного монослоя α_m, найденной по уравнению БЭТ, была определена площадь, занимаемая молекулами этих алканов в плотном адсорбционном слое $\omega_0 = 1/\alpha_m$. Соответствующие величины приведены также в табл. 2; они показывают, что молекулы этих углеводородов в монослое ориентированы параллельно поверхности адсорбента. Отметим, что величины ω_0 при адсорбции этих углеводородов на графитированной саже значительно меньше, чем при адсорбции на силикагеле, т. е. адсорбционный слой плотнее в соответствии с большей энергией адсорбции на графите. Связь величины ω_0 с энергией адсорбции была отмечена в работе [8].



Фиг. 3. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции Q_a от заполнения поверхности графитированной сажи θ для н. пентана (*1*), н. гексана (*2*), н. гептана (*3*) и н. октана (*4*). Пунктирные линии указывают экстраполяцию кривых Q_a (θ) от области заполнения однородной части поверхности к началу заполнения $\theta=0$. Горизонтальными линиями L_1, L_2, L_3 и L_4 указаны соответствующие теплоты конденсации

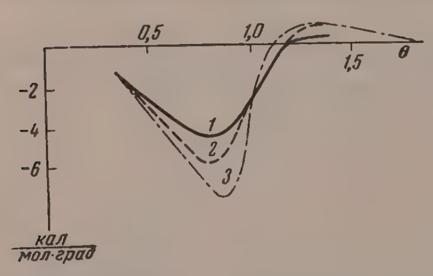
Таким образом, пересечение изотерм адсорбции в мономолекулярной области при приближении к завершению плотного монослоя (фиг. 1) связано с ростом площади, занимаемой молекулой н. алкана в плотном адсорбционном слое, с увеличением длины молекулы н. алкана. Сближение изотерм адсорбции в области высоких относительных давлений может быть вызвано переориентацией молекул в полислоях. Кроме того, здесь возможна капиллярная конденсация в местах контакта частиц свободно насыпанной сажи.

Зависимость теплоты адсорбции от заполнения поверхности. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции н. пентана, н. гексана, н. гептана и н. октана от степени заполнения поверхности графитированной сажи $\theta = \alpha/\alpha_m$ в мономолекулярной области приведена на фиг. 3. Из фиг. 3 видно, что начальное падение теплоты адсорбции, вызванное оставшейся неоднородностью поверхности, а также падение при переходе от первого слоя ко второму происходит приблизительно в одном и том же интервале θ для всех трех паров. Подъем кривых Q_a (θ) к максимуму вблизи завершения монослоя также происходит сходным образом. Абсолютное увеличение Q_a от $\theta = 0{,}5$ до максимума растет с ростом n, что указывает на рост сил

взаимодействия между молекулами углеводородов в адсорбционном слое с ростом их размеров.

Свободная энергия и энтропия адсорбции. На основании изотерм адсорбции $\alpha(p/p_s)$ и дифференциальной теплоты адсорбции $Q_a(\alpha)$ были определены, как и в работах [1, 5], зависимости дифференциальных изменений свободной энергии $\frac{\partial \Delta F}{\partial \alpha} = RT \ln p/p_s$, полной энергии $\frac{\partial \Delta U}{\partial \alpha} = -(Q_a - L)$ и энтропии адсорбции $\frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha} = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial \Delta U}{\partial \alpha} - \frac{\partial \Delta F}{\partial \alpha}\right]$ от заполнения поверхности.

Ход кривой изменения свободной энергии при адсорбции н. пентана и н. гептана * аналогичен таковому для н. гексана. О кривых изменения полной энергии можно судить по уже рассмотренным кривым дифференциальных теплот адсорбции. Кривые зависимости дифференциальной энтропии адсорбции от заполнения θ для трех углеводородов сопоставлены на фиг. 4.



Фиг. 4. Зависимость дифференциальной энтропии адсорбции от заполнения поверхности графитированной сажи для н. пентана (*1*), н. гексана (*2*) и н. гептана (*3*)

Из фиг. 4 видно, что отмеченное в [1] волнообразное изменение $\frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha}$ с ростом θ имеет место для всех этих углеводородов. По мере роста *n* энтропия проходит вблизи θ=1 все более резкий минимум в области отрицательных значений. Перенос моля н. алкана из жидкости в плотный монослой связан со значительным уменьшением энтропии, которое увеличивается с ростом *n*. Это указывает на значительную потерю подвижности молекул углеводородов при переходе в этот слой (см. табл. 3).

Стандартные термодинамические величины для адсорбции паров н. алканов на графитированной саже. В табл. 3 приведены стандартные величины (для θ = 0,5) дифференциальных полной и свободной энергии и энтропии адсорбции, а также среднее молярное изменение энтропии для заполнения плотного монослоя.

Таблица 3

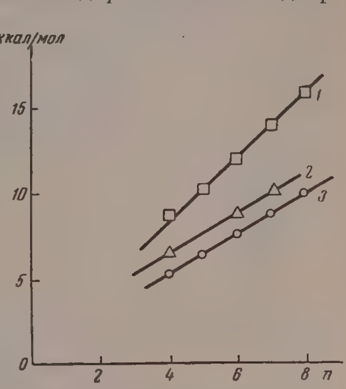
Термодинамические характеристики адсорбции паров н. алканов на графитированной саже при 20°

Углеводороды	Стандартные дифференциальные величины				Среднее молярное изменение энтропии при адсорбции плотного монослоя ΔS_m $\frac{кал}{мол \cdot град}$
	теплоты адсорбции Q°_a в *ккал/мол*	полной энергии адсорбции ΔU° в *ккал/мол*	свободной энергии адсорбции ΔF° в *ккал/мол*	энтропии адсорбции ΔS° в $\frac{кал}{мол \cdot град}$	
н.Пентан	10,2	—3,9	—3,10	—2,7	—2,3
н.Гексан	12,1	—4,5	—3,65	—2,9	—2,6
н.Гептан	14,0	—5,2	—4,25	—3,2	—3,0
н.Октан	16,0	—6,0	—	—	—

* Для н. октана дифференциальная работа адсорбции не была определена достаточно точно из-за очень малых величин равновесного давления в области заполнения монослоя.

Определенное нами значение стандартной свободной энергии адсорбции паров н. гептана на графитированной саже, равное — 4,25 *ккал/мол*, весьма близко к вычисленному в работе [9] по данным работы [10] значению стандартной свободной энергии адсорбции паров н. гептана на графите, равному — 4,15 *ккал/мол*.

Приведенные в табл. 3 стандартные величины термодинамических характеристик адсорбции на графитированной саже н. алканов являются линейными функциями от числа атомов углерода в их молекуле n. В качестве примера на фиг. 5 приведены значения стандартных теплот адсорбции Q°_a н. алканов на графитированной саже. Теплота адсорбции н. бутана взята из работы [4]. В этой работе приведена зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения поверхности сажи «графон» для бутена-1 и указывается также, что средняя молярная теплота адсорбции монослоя молекул н. бутана выше таковой для бутена-1 на 0,4 *ккал/мол*; для бутена-1 $Q^0_a = 8{,}4$ *ккал/мол*. Так как ход кривых $Q_a(\theta)$ для этих углеводородов сходен, то можно принять, что Q^0_a для бутана будет отличаться от Q^0_a для бутена-1 так же, как и средние молярные величины. Отсюда для н. бутана получаем $Q^0_a = 8{,}8$ *ккал/мол*.



Фиг. 5. Зависимость стандартной теплоты адсорбции н. алканов Q_a от числа углеродных атомов в их молекулах n на графитированной саже (*1*) и на крупнопористом силикагеле (*2*) и зависимость скрытой теплоты конденсации L от n (*3*) для тех же веществ

На фиг. 5 для сравнения приведены значения Q^0_a на крупнопористом силикагеле КСК-2 [11] и значения теплот конденсации L. Из фиг. 5 видно, что стандартная теплота адсорбции, как и теплота конденсации, является в обоих случаях линейной функцией n, но инкремент на группу CH_2 в случае адсорбции на графитированной саже значительно больше, чем на силикагеле. Для адсорбции на графитированной саже

$$Q^0_a = 0{,}7 + 1{,}90\,n \text{ ккал / мол}, \tag{2}$$

а для адсорбции на крупнопористом силикагеле [11]

$$Q^0_a = 1{,}0 + 1{,}3\,n \text{ ккал / мол}. \tag{3}$$

Для теплоты конденсации

$$L = 0{,}4 + 1{,}2\,n \text{ ккал / мол}. \tag{4}$$

Из фиг. 5 и из этих уравнений видно, что стандартная теплота адсорбции н. алканов на крупнопористом силикагеле не намного превышает теплоту конденсации, в то время как на графитированной саже теплота адсорбции значительно больше в соответствии с гораздо более плотным заселением внешней поверхности графита взаимодействующими со звеньями молекул углеводородов силовыми центрами — атомами углерода.

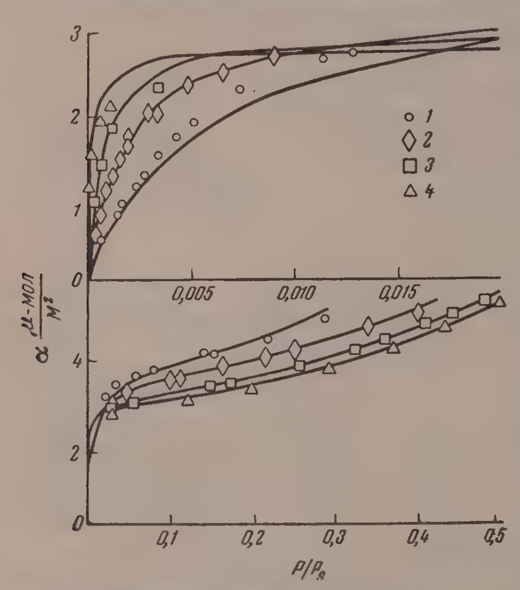
Об общем уравнении изотермы адсорбции н. алканов на графитированной саже. В работе [1] было дано приближенное выражение для зависимости константы уравнения Ленгмюра K_1 от абсолютной температуры для адсорбции паров гексана, полученное из термодинамического соотношения

$$K_1 = e^{-\frac{\Delta F^0}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} \cdot e^{\frac{Q^0_a - L}{RT}}. \tag{5}$$

Пользуясь указанными на фиг. 5 и в табл. 3 зависимостями ΔF^0, ΔS^0, Q_a^0 и L от n, можно получить общее выражение для $K_1(n, T)$ в следующей приближенной форме

$$\lg K_{1(n)} = \frac{1}{4,57}\left(\frac{300 + 700n}{T} - 1,4 - 0,25n\right). \tag{6}$$

Для гексана, например при 20°, это выражение дает $K_{1(6)} = 530$ в соответствии с определенной из абсолютной изотермы адсорбции величиной [1]. Это уравнение должно быть далее уточнено как в отношении зависимости от n, так и в отношении зависимости от T, однако, пользуясь им, уже теперь можно приближенно вычислить изотермы адсорбции паров изученных н. алканов на однородной поверхности графитов и графитированных саж, учитывая указанную выше зависимость от n величины α_m (или ω_0) и приближенно оценивая зависимость ω_0 от T, как зависимость молярного объема жидкости в степени $^2/_3$. На фиг. 6 сплошными кривыми изображены изотермы, вычисленные по уравнению БЭТ при применении константы $K_{1(n)}$, рассчитанной по уравнению (6). Экспериментальные точки близки к вычисленным изотермам.



Фиг. 6. Изотермы адсорбции н. пентана (*1*), н. гексана (*2*), н. гептана (*3*) и н. октана (*4*) на графитированной саже. Сплошные кривые рассчитаны по уравнению (6), точки — экспериментальные данные

Работа, теплота и энтропия смачивания н. алканами графитированной сажи. В работе [1] были вычислены эти величины для н. гексана. Полученные в настоящей работе данные достаточно полны в области высоких заполнений для н.гептана и н.октана; они приводят к величинам, указанным вместе с величинами для н. гексана в табл. 4. Наряду с нашими результатами в табл. 4 приведены непосредственно измеренные величины теплот смачивания н. алканами сажи «графон» [12] и двух образцов графита [13].

Полученные нами интегрированием зависимостей чистой дифференциальной теплоты адсорбции паров $Q_a - L$ от α [14], величины теплот смачивания графитированной сажи н. гексаном, н. гептаном и н. октаном

Таблица 4

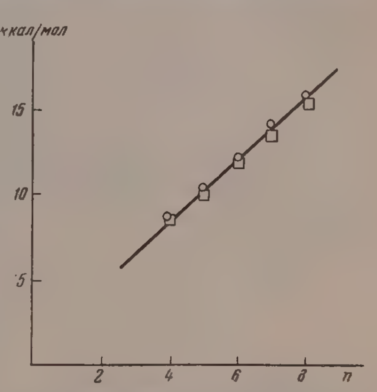
Теплота, работа и энтропия смачивания графитированной сажи н.алканами при 20°

Углеводороды	Теплота в эрг/см²: наш расчет	Теплота в эрг/см²: измерения [12]	Теплота в эрг/см²: измерения [13]	Работа в эрг/см²	Энтропия в эрг/см²·град
н. Гексан	123	103	118 —	82	—0,14
н. Гептан	127	112	— —	92	—0,12
н. Октан	125	127	120; 123	—	—

удовлетворительно согласуются с непосредственно измеренными теплотами смачивания в работах [12, 13]. Из табл. 4 видно, что теплота смачивания, в отличие от стандартной теплоты адсорбции паров, не зависит от n, и поэтому не может быть использована для суждения о различиях в энергии адсорбционных сил между молекулами н. алканов и поверхностью графита, представляющих значительный интерес для теории и практических применений.

ЭНЕРГИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СИЛ И ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ

Как указывалось во введении, теоретическая зависимость для потенциала адсорбционных сил Ф, действующих между изолированными молекулами н. алканов и поверхностью графита, от числа атомов углерода в этих молекулах выражается формулой (1). Для проверки этой формулы следует определить дифференциальные теплоты адсорбции на однородной поверхности графита в области малых заполнений. Так как при графитировании саж при 1700° в токе водорода остается некоторая часть неоднородной поверхности с повышенными значениями адсорбционного потенциала, то для оценки величины дифференциальной теплоты адсорбции в области малых заполнений на однородной поверхности графита следует экстраполировать к $\alpha=0$ среднюю часть кривых $Q_a(\theta)$ в области мономолекулярного заполнения [1,5]. Эта средняя часть кривых $Q_a(\theta)$ уже не изменяется при еще более высоких температурах прокаливания саж [15]. Полученные таким образом (фиг. 3) величины $Q_{a=0}$ представляют дифференциальные теплоты адсорбции в начале заполнения монослоя на о д н о р о д н о й поверхности и могут быть сопоставлены с теоретическими значениями энергии адсорбционных сил — Ф, рассчитанными по формуле (1). Такое сопоставление сделано в табл. 5. В этой же таблице приведена величина $Q_{a=0}$ для бутана, определенная из величины $Q_{a=0}$ для бутена-1, равной 8,2 *ккал/мол*, с учетом различия в величинах их теплот на 0,4 *ккал/мол* [4]. Из табл. 5 видно, что для всех пяти н. алканов теоретически вычисленные величины — Ф близко совпадают с экспериментальными величинами теплот адсорбции $Q_{a=0}$*.



Фиг. 7. Зависимость энергии адсорбции н. алканов на графитированной саже от числа углеродных атомов в молекуле н. алканов: прямая линия — теоретический расчет по формуле (1); точки — калориметрические данные: $Q_{a=0}$ (квадраты) и Q_a^0 (кружки)

Таблица 5

Сопоставление теоретически вычисленных значений энергии адсорбции н. алканов на графите — Ф с начальными значениями дифференциальных теплот адсорбции $Q_{a=0}$ этих углеводородов на графитированной саже

Углеводороды	—Ф в *ккал/мол*	$Q_{a=0}$ в *ккал/мол*
н. Бутан	8,3	8,6 (по [4])
н. Пентан	10,1	10,0
н. Гексан	12,0	11,8
н. Гептан	13,9	13,6
н. Октан	15,7	15,5

На фиг. 7 эти экспериментальные значения $Q_{a=0}$, а также Q_a^0 нанесены на график, на котором прямая линия выражает теоретическое уравнение (1). Из этой фигуры также видно, что теоретически рассчитанный инкремент

* Для первых членов ряда возможны отклонения от уравнения (1) [1].

энергии адсорбционных сил — Ф, равный 1,85 *ккал/мол*, хорошо описывает изменение теплоты адсорбции $Q_{a=0}$ на одну группу CH_2. Стандартные величины Q_a^0 также весьма близки к теоретически вычисленным значениям — Ф.

ВЫВОДЫ

1. В калориметре с постоянным теплообменом определены абсолютные изотермы адсорбции и дифференциальной теплоты адсорбции паров н. пентана, н. гептана и н. октана на графитированной саже. Эти изотермы сопоставлены с соответствующими изотермами для н. гексана, определенными ранее.

2. Определены термодинамические характеристики адсорбции паров и смачивания для этих углеводородов. Стандартные величины теплоты, полной и свободной энергии и энтропии адсорбции являются линейными функциями числа атомов углерода в молекуле этих углеводородов n. Теплота смачивания не зависит от n.

3. Дано приближенное уравнение для расчета константы изотермы адсорбции изученных н. алканов на графите для разных n и разных температур, выражающее экспериментальные изотермы.

4. Теоретически вычисленная зависимость энергии адсорбции н. алканов на графите—Ф$=0,9+1,85\,n$ *ккал/мол* хорошо выражает теплоты адсорбции этих углеводородов на однородной поверхности графитированной сажи.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
30.XII.1956

Примечание

В работе [16] было проведено исследование адсорбции, а также теплоты и энтропии адсорбции н. бутана на графитированной саже. Представляет интерес сопоставление этих экспериментальных результатов с выводами предложенной нами в данной работе и в [17] для адсорбции н. алканов на графитированной саже аддитивной схемы. В таблице сопоставлены стандартные величины (при заполнении поверхности $\theta = 0,5$) теплоты адсорбции Q_a^0, изменения полной энергии ΔU°, свободной энергии ΔF^0, дифференциальной энтропии ΔS^0 и средней молярной энтропии ΔS_m при адсорбции, а также величины площади, занимаемой молекулой н. бутана в плотном монослое ω_0 полученные из экспериментальных данных [16] и вычисленные по нашей аддитивной схеме.

Таблица

Способ расчета	Температура в °C	Q_a^0 в *ккал/мол*	ΔU^0 в *ккал/мол*	ΔF^0 в *ккал/мол*	ΔS^0 в *кал/мол·град*	ΔS_m в *кал/мол·град*	ω_0 в Å²
Из опытов [16]	30	8,3	—3,2	—2,7	~—2,0	~—1,5	40,8
По аддитивной схеме	20	8,3	—3,2	—2,5	~—2,5	~—2,0	39,5

Приведенные в таблице результаты подтверждают указанную нами возможность применения аддитивной схемы к расчету термодинамических характеристик адсорбции н. алканов на графитированной саже.

Поступило
16.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, ЖФХ 30, 2106 (1956).
2. Н. Н. Авгуль и А. В. Киселев, ДАН 112, 673 (1957).
3. M. Polley, W. D. Schaeffer, W. R. Smith, J. Phys. Coll. Chem. 54, 227 (1950).
4. R. A. Beebe, M. Polley, W. R. Smith, C. B. Wendell, J. Am. Chem. Soc., 69, 2294 (1947).
5. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1304.
6. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Г. Г. Муттик, ЖФХ 31, 1111 (1957).
7. R. A. Beebe, J. Orfield, J. Am. Chem. Soc. 59, 1627 (1937).
8. А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков, ЖФХ 31, 250 (1957).
9. D. Graham, J. Phys. Chem. 57, 665 (1953).
10. G. Jura, W. D. Harkins, E. H. Loeser, J. Chem. Phys. 14, 344 (1946); J. Am. Chem. Soc. 68, 554 (1946).
11. А. А. Исирикян и А. В. Киселев, ЖФХ 31, № 9 (1957).
12. T. H. Healey, J. J. Chessick, A. C. Zettlemoyer, G. G. Young, J. Phys. Chem. 58, 887 (1954).
13. F. E. Bartell, R. M. Suggitt, J. Phys. Chem. 58, 36 (1954).
14. А. В. Киселев, ЖФХ 20, 239 (1946).
15. R. A. Beebe, D. M. Young, J. Phys. Chem. 58, 95 (1954).
16. J. W. Ross, R. J. Good, J. Phys. Chem. 60, 1167 (1956).
17. A. V. Kiselev, Surface Activity, Reprint of the Second International Congress of Surface Activity, 5, p. CG. 1 London, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 9

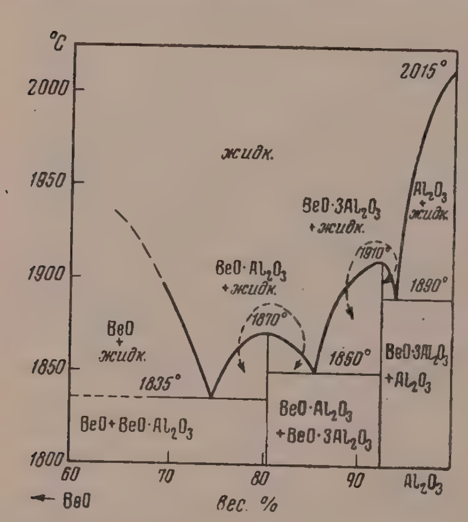
Ф. Я. ГАЛАХОВ

ИЗУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМИСТОЙ ОБЛАСТИ ТРОЙНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

СООБЩЕНИЕ 2. СИСТЕМА $BeO—Al_2O_3—SiO_2$

Силикаты и алюминаты бериллия, отличаясь высокой тугоплавкостью, могут быть использованы для изготовления новых видов огнеупорных изделий; кроме того, по их диэлектрическим свойствам они представляют интерес для электротехнической керамики. Не меньшее значение могут иметь материалы, полученные из тройных смесей окиси бериллия, глинозема и кремнезема.

Диаграмма плавкости системы $BeO — Al_2O_3$, впервые построенная Вартенбергом и Реушем [2], имела простой эвтектический характер. Геллер и другие [3] исследовали искусственно синтезированный хризоберилл $BeO.Al_2O_3$ и установили, что он плавится без разложения. Фостер и Роял [4] нашли, что в системе $BeO—Al_2O_3$ существует еще одно соединение — $BeO.3Al_2O_3$. Характер плавления этого соединения они не установили. Будников, Аветиков, Дудавский и Звягильский [5] на основании детального исследования привели более полные данные о рентгенограммах соединений $BeO.3Al_2O_3$ и $BeO.Al_2O_3$. Ланг, Филлмор и Максвелл [6] подвергли ревизии систему $BeO—Al_2O_3$; построенная ими диаграмма состояния системы $BeO—Al_2O_3$ показана на фиг. 1 ; они установили три эвтектики и определили температуры плавления соединений $BeO.Al_2O_3$ и $BeO.\ 3Al_2O_3$. Оптические свойства этих соединений настолько сходны, что различаются они только рентгеновским анализом. В системе обнаружено также образование еще двух кристаллических фаз неизвестного состава: одна из них с показателем светопреломления $n \simeq 1,80 - 1,81$, встречается в составах, расположенных между хризобериллом и глиноземом, а другая — с межплоскостными расстояниями 3,13, 2,71 и 1,916 выделялась в составах, лежащих между хризобериллом и окисью бериллия.



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы $BeO—Al_2O_3$ по Лангу, Филлмору и Максвеллу

В соответствии с предпринятым исследованием глиноземистой области тройных алюмосиликатных систем [1] настоящая работа также охватывала только глиноземистый участок диаграммы состояния системы $BeO — Al_2O_3 — SiO_2$.

Таблица 1

Результаты закалки образцов в системе BeO—Al_2O_3—SiO_2

Состав в вес. %			Температура в °C	Время	Фазы *
BeO	Al_2O_3	SiO_2			
			Поле муллита		
5	72	23	1850	30 *сек*	Стекло
			1800	30 »	Муллит + стекло
10	67	23	1850	40 »	Муллит (редко) + стекло
			1800	40 »	Муллит + стекло
10	63	27	1750	40 »	Стекло
			1680	40 »	Муллит + $BeO \cdot 3Al_2O_3$ (вторич. фаза) + стекло
10	60	30	1700	40 »	Стекло
			1650	40 »	Муллит + $BeO \cdot 3Al_2O_3$ (вторич. фаза) + стекло
12	57	31	1650	60 »	Стекло
			1630	60 »	Муллит + $BeO \cdot 3Al_2O_3$ + стекло
10	45	45	1600	5 *мин*	Стекло
			1550	5 »	Муллит + стекло
			Поле корунда		
5	75	20	1800	30 *сек*	Стекло
			1750	30 »	Корунд (редко) + муллит
5	78	17	1900	20 »	Стекло
			1850	20 »	Корунд + стекло
5	85	10	1900	20 »	Стекло
			1850	20 »	Корунд + стекло
			Поле $BeO \cdot 3Al_2O_3$		
13	62	25	1700	2 *мин*	Стекло
			1650	2 »	$BeO \cdot 3Al_2O_3$ + стекло
15	65	20	1700	5 »	Стекло
			1650	5 »	$BeO \cdot 3Al_2O_3$ + стекло
10	72	18	1750	40 *сек*	Стекло
			1700	60 »	$BeO \cdot 3Al_2O_3$ + стекло
15	70	15	1800	60 »	Стекло
			1750	60 »	$BeO \cdot 3Al_2O_3$ + стекло
9	75	16	1800	30 »	Стекло
			1750	30 »	$BeO \cdot 3Al_2O_3$ + стекло
15	75	10	1800	60 »	Стекло
			1750	60 »	$BeO \cdot 3Al_2O_3$ + стекло
10	80	10	1850	30 »	Стекло
			1800	30 »	$BeO \cdot 3Al_2O_3$
			Поле $BeO \cdot Al_2O_3$		
15	40	45	1550	5 *мин*	Стекло
			1500	5 »	$BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
20	50	30	1650	10 »	Стекло
			1600	10 »	$BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
15	55	30	1650	2 »	Стекло
			1600	2 »	$BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
17	60	23	1700	1 »	Стекло
			1650	1 »	$BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
20	60	20	1750	1 »	Стекло
			1700	1 »	$BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
25	65	10	1750	1 »	Стекло
			1700	1 »	$BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
20	70	10	1850	1 »	$BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
25	70	5	1800	30 *сек*	Редко $BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
			1750	60 »	$BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
			Поле $3BeO \cdot Al_2O_3$		
25	45	30	1700	2 *мин*	Стекло
			1650	2 »	$3BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
30	50	20	1750	1 »	$3BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
			1700	1 »	$3BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло

Таблица 1 (продолжение)

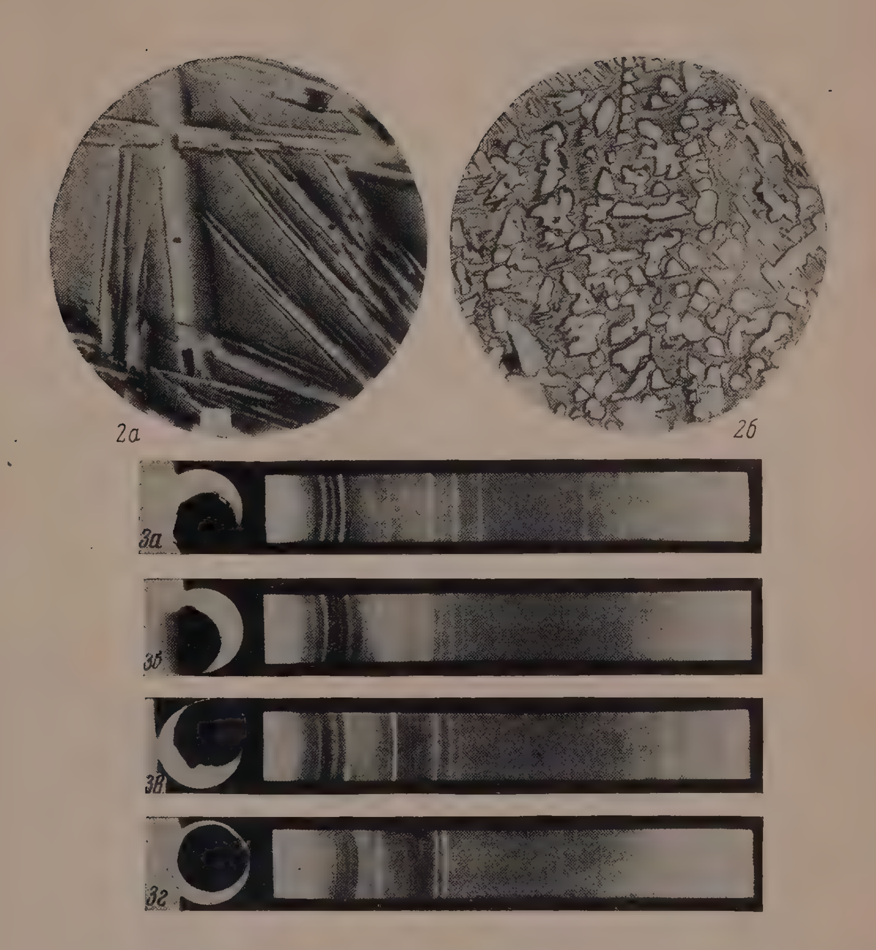
Состав в вес. %			Температура, °C	Время	Фазы *
BeO	Al_2O_3	SiO_2			
					Поле $3BeO \cdot Al_2O_3$
25	55	20	1700	1 *мин*	Стекло
			1650	1 »	$3BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
35	55	10	1800	1 »	Стекло
			1750	1 »	$3BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
30	60	10	1800	1 »	Стекло
			1750	1 »	$3BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
30	65	5	1800	1 »	Стекло
			1750	1 »	$3BeO \cdot Al_2O_3$ + $BeO \cdot Al_2O_3$ (мало) + стекло
					Поле BeO
35	45	20	1800	2 *мин*	Стекло
			1780	1 »	BeO + стекло
			1700	1 »	BeO + $3BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло
45	45	10	1850	1 »	BeO + стекло
			1800	1 »	BeO + $3BeO \cdot Al_2O_3$ + стекло

* В большей части препаратов стеклом названа смесь чистого стекла и мелких кристаллов, выделившихся в процессе закалки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования, описанные нами в предыдущей работе по системам $FeO—Al_2O_3—SiO_2$ и $MnO—Al_2O_3—SiO_2$ [1], дополнялись здесь определением кристаллических фаз при помощи рентгеновского анализа. Съемка производилась в камерах с эффективным радиусом $\frac{57,2}{2}$ на медном излучении с никелевым фильтром. Исходным препаратом бериллия служил углекислый бериллий с маркой «ч. д. а», прокаленный до удаления углекислого газа. В области тройной диаграммы с высоким содержанием глинозема определены поля первичной кристаллизации следующих известных соединений: 1) корунда $\alpha = Al_2O_3$; 2) муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 3) $BeO \cdot 3Al_2O_3$; 4) $BeO \cdot Al_2O_3$ и 5) впервые установленного соединения $3BeO \cdot Al_2O_3$. Результаты закалки исследованных составов даны в табл. 1. Определение полей корунда и муллита не вызывало затруднений вследствие значительного различия оптических свойств и формы выделяющихся здесь кристаллов. Затруднения возникли при установлении границы между полями $BeO \cdot Al_2O_3$ и $BeO \cdot 3Al_2O_3$. При помощи микроскопа не удавалось уверенно различить природу кристаллов, и определение фаз производилось поэтому путем рентгеновского анализа.

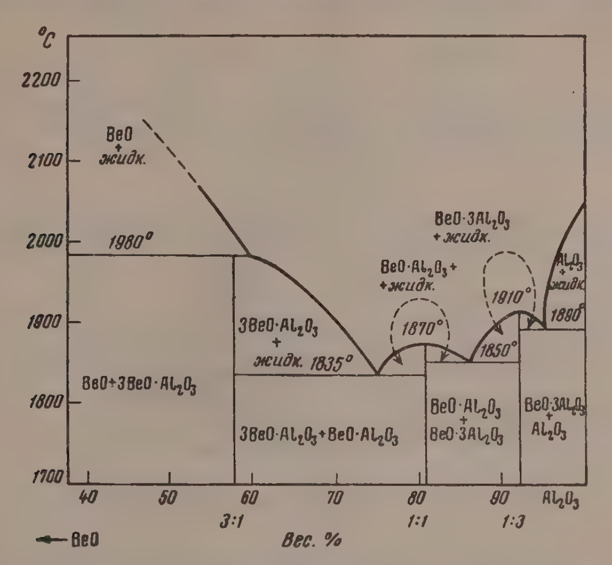
Согласно двойной диаграмме Ланга, Филлмора и Максвелла [6], кривая первичной кристаллизации $BeO \cdot Al_2O_3$ граничит с кривой BeO. При изучении фаз, выделяющихся в тройной системе, оказалось, однако, что в области, в которой должна была выделяться окись бериллия, кристаллизовалась другая фаза неизвестного состава; поле ее первичной кристаллизации располагается между полями $BeO \cdot Al_2O_3$ и BeO. Так как данное поле примыкает к стороне треугольника $BeO—Al_2O_3$, то очевидно, что на этой стороне должна находиться и фигуративная точка состава исследуемой кристаллической фазы. Состав новой фазы отвечает соединению $3BeO.Al_2O_3$. Исследование ряда составов в системе $BeO—Al_2O_3$ подтвердило существование указанного соединения. Хорошо развитые



Фиг. 2. Микрофотография кристаллов $3BeO \cdot Al_2O_3$ (*а*) и BeO (*б*); свет отраженный (×420)

Фиг. 3. Рентгенограммы соединений системы BeO — Al_2O_3: *а* — окись бериллия; *б* — $3BeO \cdot Al_2O_3$; *в* — $BeO \cdot Al_2O_3$; *г* — $BeO \cdot 3Al_2O_3$

вытянутые кристаллы его, выделившиеся из пробы, содержащей 35% BeO, 55% Al_2O_3 и 10% SiO_2, представлены на фиг. 2, *а*. На фиг. 2,*б* для сравнения представлены кристаллы окиси бериллия. Средний показатель светопреломления кристаллов $3BeO \cdot Al_2O_3$ $n = 1{,}720$, двупреломление $\sim 0{,}005$; погасание прямое; знак главной зоны положительный; т. пл. 1980°; плавление идет с разложением на окись бериллия и жидкость. На



Фиг. 4. Диаграмма состояния системы $BeO — Al_2O_3$, по Лангу, Филлмору и Максвеллу, дополненная результатами настоящей работы; кривая кристаллизации $3BeO \cdot Al_2O_3$

фиг. 3. приведены рентгенограммы окиси бериллия (*а*), $3BeO \cdot Al_2O_3$ (*б*), $BeO \cdot Al_2O_3$ (*в*) и $BeO \cdot 3Al_2O_3$ (*г*). В табл. 2 приводятся значения межплоскостных расстояний соединений системы $BeO—Al_2O_3$.

Результаты рентгеновского анализа подтверждают существование соединения $3BeO \cdot Al_2O_3$. На фиг. 4 показана диаграмма состояния сис-

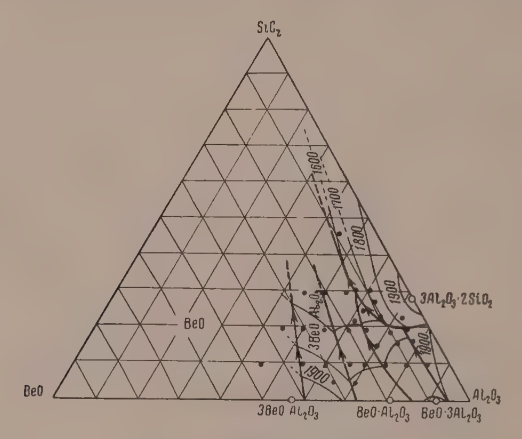
Таблица 2

Значения межплоскостных расстояний соединений системы $BeO—Al_2O_3$

BeO		$3BeO \cdot Al_2O_3$		$BeO \cdot Al_2O_3$		$BeO \cdot 3Al_2O_3$		Корунд	
d	относит. интенсивн.	*d*	относит. интенсивн.	*d*	относит. интенсивн.	*d*	относит. интенсивн.	*d*	относит. интенсивн.
2,338	5	3,26	2	3,22	4	2,69	1	2,543	4
2,206	4	2,60	3	2,543	4	2,362	1	2,361	2
2,062	5	2,398	5	2,315	3	2,237	1	2,237	2
1,588	2	2,176	3	2,227	3	2,109	4	2,09	5
1,349	4	2,062	4	2,071	5	2,01	1	1,737	3
1,237	3	2,019	2	1,863	2	1,87	4	1,608	5
1,167	1	1,877	3	1,775	2	1,629	3	1,521	2
1,147	3	1,828	2	1,64	2	1,549	2	1,445	1
1,129	1	1,719	3	1,607	5	1,434	5	1,413	3
0,91	2	1,661	2	1,535	1	1,384	5	1,356	4
0,88	1	1,396	5	1,500	1	1,111	1	1,243	3
0,865	1	1,33	1	1,453	1	0,991	2	1,196	1
0,819	2	1,31	1	1,35	3	0,865	3		
		1,277	2	1,28	2	0,805	2		

темы $BeO—Al_2O_3$, по Лангу, Филлмору и Максвеллу, с внесенными настоящей работой дополнениями в части положения кривой кристаллизации $3BeO.Al_2O_3$.

Изученная область тройной диаграммы $BeO—Al_2O_3—SiO_2$ представлена на фиг. 5. В этой области имеются две инвариантные реакционные точки: 1) BeO—6%; Al_2O_3— 74% и SiO_2— 20%; т. пл. 1780°; 2) BeO—13%; Al_2O_3—58% и SiO_2 29%; т. пл. 1630°. Граница BeO и $3Al_2O_3$ — реакционная.



Фиг. 5. Изученная область тройной диаграммы $BeO—Al_2O_3—SiO_2$ (вес. %)

Приношу глубокую благодарность руководителю физико-химической лаборатории Института химии силикатов АН СССР, профессору Н. А. Торопову за ряд ценных указаний при проведении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Изучена глиноземистая область тройной системы $BeO—Al_2O_3—SiO_2$.
2. Установлено образование нового соединения $3BeO.Al_2O_3$.
3. Исправлена диаграмма состояния системы $BeO—Al_2O_3$, в которой показаны границы устойчивости соединения $3BeO.Al_2O_3$.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
3.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Я. Галахов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 525.
2. H. Wartenberg, H. J. Reusch, Z. anorg. Chem. 207, 1 (1932).
3. R. F. Geller, P. I. Javorsky, B. L. Steierman, A. S. Creamer, J. Research 36, 277 (1948).
4. W. R. Foster, H. F. Royal, J. Am. Ceram. Soc. 32, 26 (1949).
5. П. П. Будников, В. Г. Аветиков, Е. И. Дудавский и А. А. Звягильский, ДАН, 68, 2 (1949).
6. S. M. Lang, C. L. Fillmore, L. H. Maxwell, J. Research, 48, 4 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 9

Ю. П. КИТАЕВ и А. Е. АРБУЗОВ

ИЗУЧЕНИЕ ТАУТОМЕРИИ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ФЕНИЛГИДРАЗОНОВ В МЕТАНОЛЕ

Бильц [1] в 1899 г. наблюдал появление ярко-красной окраски у некоторых фенилгидразонов под действием света. Эта окраска исчезала в темноте и при растворении вещества в спирте. Автор объяснил это явление обратимым фототропным переходом гидразона в азосоединение. Затем Бали и Тук [2] спектральным методом констатировали такое превращение в растворе. Недавно Грамматикакис [3] при помощи UV-спектроскопии доказал, что гидразоны в растворе способны превращаться в смешанные азосоединения, а некоторые из последних претерпевают и обратный переход в гидразоны. Бамбергер [4] и Фишер [5] в свое время смогли осуществить превращение бензолазоэтана в фенилгидразон ацетальдегида, а Бали [2] наблюдал образование небольшого количества бензолазометана при действии фенилгидразина на спиртовый раствор формальдегида. Таким образом доказано наличие азогидразонной таутомерии у арилгидразонов:

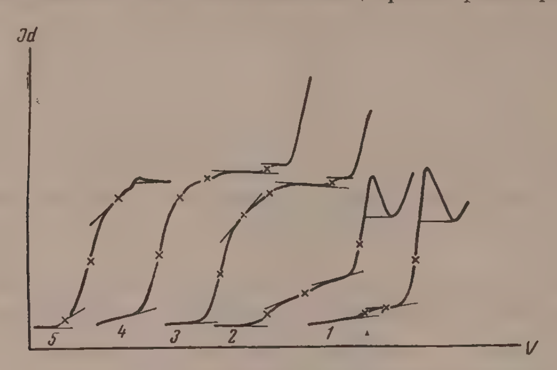
$$\mathrm{Ar-NH-N=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-CH_2R'} \rightleftarrows \mathrm{Ar-N=N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2R'}.$$

Высказывались предположения о возможности существования еще одной — энгидразинной таутомерной формы арилгидразонов [6, 7, 9], но доказать ее не удалось.

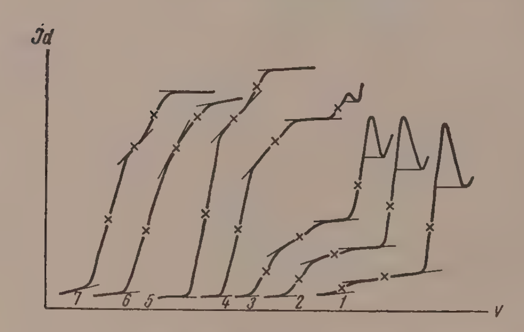
О стереоизомерии арилгидразонов имеется обширная литература, например [9—12]. Описано немало примеров образования двух изомеров при получении арилгидразонов некоторых альдегидов и несимметричных кетонов [13—20, 11]. Однако до сих пор не найдено критерия для распознавания стереоизомеров и очень часто при изучении изомерии гидразонов пользовались аналогией с изомерией оксимов, для которых бекмановская перегруппировка и реакции образования нитрилов и замыкания гетероколец позволяли точно определить структуру. Но из-за различий в строении полной аналогии в изомерии гидразонов и оксимов, конечно, быть не может, поэтому необходимо дальнейшее изучение и геометрической изомерии арилгидразонов.

Поскольку известно, что таутомеры [21] и стереоизомеры [22, 23] на ртутном капельном электроде восстанавливаются каждый при своем определенном потенциале, то мы решили изучить полярографическим методом превращения, происходящие при растворении некоторых фенилгидразонов в спирте. Были исследованы растворы в метаноле фенилгидразонов ацетона, метилэтилкетона, метилизопропилкетона и циклогексанона. Снимались полярограммы в процессе хранения растворов этих соединений в темноте на фоне боратного буфера при pH 7,2—7,5, при тем-

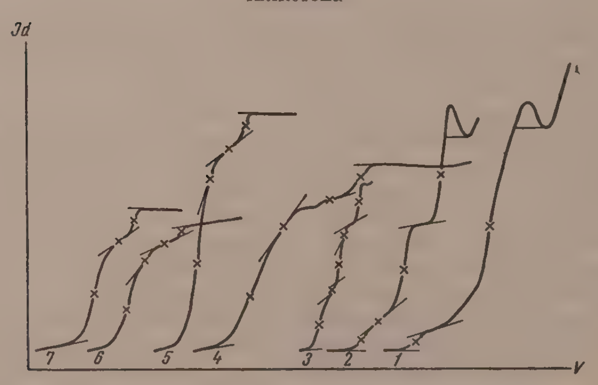
пературе 20°, на визуальном полярографе. Потенциалы полуволн (E $^1/_2$), отнесенные к насыщенному каломелевому электроду, находились графически. Растворы готовились на свету и были вначале бесцветными, а при стоянии в темноте они стали желтыми, причем растворы фенилгидра-



Фиг. 1. Полярограммы фенилгидразона ацетона



Фиг. 2. Полярограммы фенилгидразона метилэтилкетона

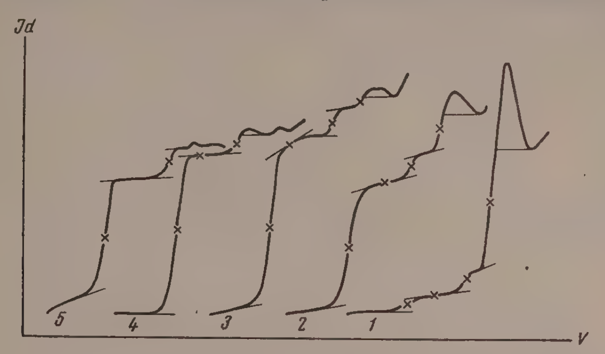


Фиг. 3. Полярограммы фенилгидразона метилизопропилкетона

зонов ацетона и циклогексанона такими оставались в течение всего времени хранения, а остальные растворы постепенно приобрели коричневый оттенок.

На фиг. 1—4 приведены некоторые из полученных нами полярограмм, а в табл. 1 дана их цифровая характеристика.

Полярограммы №1 сняты со свежеприготовленных растворов фенилгидразонов, но на них, наряду с основной волной, содержится от одной до трех небольших волн при менее отрицательных потенциалах. Последние волны хорошо воспроизводимы. Однако при достаточно быстром снятии полярограмм с только что приготовленного раствора иногда удава-



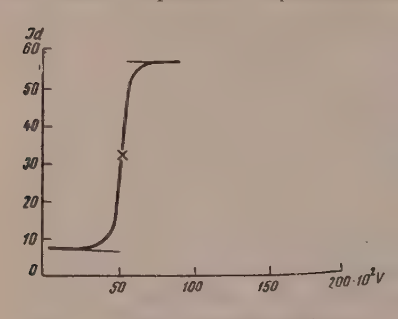
Фиг. 4. Полярограммы фенилгидразона циклогексанона

Таблица 1

№ по пор.	Соединение	№ полярограммы	Время хранения раствора в час.	Характеристика волн: I		II		III		IV		V		VI	
				$-E^{1}/_{2}$ в V	H в мм	$-E^{1}/_{2}$ в V	H в мм	$-E^{1}/_{2}$ в V	H в мм	$-E^{1}/_{2}$ в V	H в мм	$-E^{1}/_{2}$ в V	H в мм	$-E^{1}/_{2}$ в V	H в мм
1	Фенилгидразон ацетона	1	0	—	—	1,45	37	—	—	1,04	5	0,71	2	—	—
		2	3	—	—	1,45	25	—	—	1,03	8	0,75	11	—	—
		3	19	—	—	1,50	2	—	—	1,04	9	0,80	12	0,63	40
		4	25	—	—	1,50	2	—	—	1,01	9	0,78	10	0,62	46
		5	420	—	—	—	—	—	—	1,08	14	0,84	38	0,66	12
2	Фенилгидразон метилэтилкетона	1	0	—	—	1,44	43	—	—	1,04	5	0,71	6	—	—
		2	2	—	—	1,49	39	—	—	1,01	6	0,73	18	—	—
		3	4	—	—	1,49	32	—	—	1,01	14	0,73	23	—	—
		4	24	1,54	9	—	—	—	—	1,02	24	0,73	62	—	—
		5	98	—	—	—	—	—	—	1,08	20	0,87	23	0,68	65
		6	220	—	—	—	—	1,30	23	1,10	16	0,87	61	—	—
		7	390	—	—	—	—	1,30	25	1,10	6	0,88	65	—	—
3	Фенилгидразон метилизопропилкетона	1	0	—	—	1,44	96	—	—	1,04	8	—	—	—	—
		2	2	—	—	1,37	45	—	—	1,00	41	0,80	13	0,59	11
		3	3,5	—	—	1,43	39	1,12	18	1,00	45	0,86	10	0,62	52
		4	23	—	—	—	—	1,15	40	1,01	15	0,81	35	0,62	140
		5	27	—	—	—	—	1,14	22	0,99	22	0,79	40	0,61	140
		6	51	—	—	—	—	1,19	30	1,02	20	0,83	55	0,61	200
		7	118,5	—	—	—	—	1,23	60	1,01	40	0,84	240	—	—
4	Фенилгидразон циклогексанона	1	0	—	—	1,45	52	1,25	9	1,12	2	—	—	0,78	6
		2	3,5	1,54	18	—	—	1,29	10	1,16	5	—	—	0,78	55
		3	7	1,54	5	—	—	1,30	13	—	—	0,97	4	0,76	69
		4	23	—	—	—	—	1,28	10	—	—	0,97	1	0,75	71
		5	253	—	—	—	—	1,30	13	—	—	—	—	0,73	51
5	Фенилгидразон бензальдегида	1	0	—	—	—	—	1,12	59	—	—	—	—	—	—
		2	13	1,38	20	—	—	1,11	62	—	—	0,85	14	0,54	7
		3	20	1,37	34	—	—	1,18	19	0,96	4	—	—	0,58	3
		4	36	1,37	42	—	—	1,20	8	1,04	31	0,89	9	0,56	7
6		5	68	1,37	76	—	—	1,20	17	1,08	28	0,89	15	0,56	11
	Бензальдегид	6	—	1,36	82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Этилфенилгидразон ацетона	1	0	1,49	43	—	—	1,20	11	—	—	—	—	—	—
		2	4	1,50	28	—	—	1,18	13	—	—	—	—	—	—
		3	20	1,55	24	—	—	1,20	32	—	—	—	—	—	—

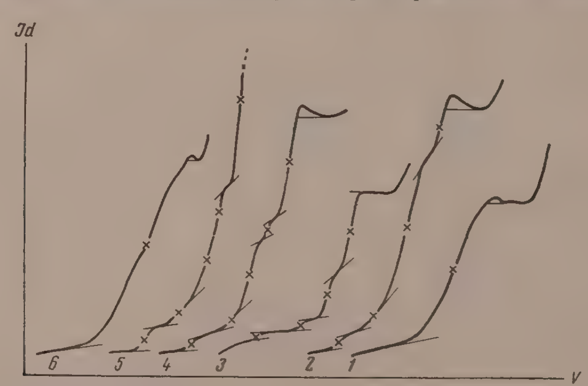
лось получить кривую с одной волной, которая совпадала с основной полярограммой № 1. Следовательно, при растворении фенилгидразонов в спирте весьма быстро начинаются процессы превращений.

Для каждого раствора было получено по семейству кривых (на фиг. 1—4 приведены по 5—7 кривых из 12—15 снятых, так как они достаточно полно отражают происшедшие превращения), в изменении которых обнаружена следующая закономерность: начальные волны с $E^1/_2 = -1{,}4$ V постепенно исчезали, появлялись и росли волны с $E^1/_2 = -0{,}76$ V и появлялись, росли, а затем, как правило, уменьшались волны с $E^1/_2 = -1{,}08$ V. С течением времени часто можно было наблюдать разделение некоторых волн на две новые, причем потенциал разделившейся волны имел обычно значение, близкое к среднему арифметическому потенциалов возникших волн. Из возникшей пары волна с менее отрицательным потенциалом постепенно исчезала.



Фиг. 5. Полярограмма азобензола

В семействах кривых таким образом можно проследить три пары волн. Расшифровка полученных полярограмм проводилась следующим образом: были дополнительно сняты полярограммы с растворов в метаноле азобензола как модели азоформы, этилфенилгидразона ацетона как соединения, не способного образовать азоформу, и фенилгидразона бензальдегида как соединения, для которого невозможен энгидразин. Винкель и Зиберт [22] полярографическим методом показали, что азобензол под действием света в спиртовом растворе переходит в лабильную син-



Фиг. 6. Полярограммы фенилгидразона бензальдегида

форму, которая в темноте постепенно перегруппировывается в стабильный анти-изомер. Авторы нашли потенциалы полуволн син- и анти-изомеров равными —0,68 V и — 0,96 V соответственно (условия полярографирования в статье не указаны). В наших условиях азобензол дал волну при $E^1/_2 = -0{,}50$ V (фиг. 5). Отсюда был сделан вывод о том, что наблюдавшееся нами появление волн при потенциалах —0,71—0,80 V, их разделение на волны с $E^1/_2 = -0{,}61$—$0{,}75$ V и — 0,84 — 0,97 V и последующий рост последней соответствовало образованию смеси стереоизомеров азоформы и постепенному исчезновению в темноте лабильного син-изомера.

На полярограммах фенилгидразона бензальдегида (фиг. 6) имеются две пары волн, кроме волны самого альдегида, о чем подробнее будет сказано в следующем сообщении, одна из волн отвечает волнам стереоизомеров азоформы ($E^1/_2$ = —0,56 и 0,896 V), тогда вторая пара ($E^1/_2$ = =—1,08:—1,20V) должна принадлежать двум изомерам гидразонной формы

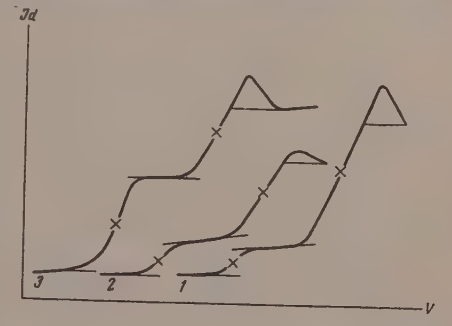
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-NH & & H \\ & N=C & \\ & & C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} C_6H_5NH & & C_6H_5 \\ & N=C & \\ & & H \end{array}$$

анти-изомер   син-изомер

Полярограммы этилфенилгидразона ацетона (фиг. 7) содержат только две волны, которые соответствуют двум возможным таутомерам его

$$C_6H_5-\underset{C_2H_5}{N}-N=\underset{CH_3}{C}-CH_3 \rightleftarrows C_6H_5-\underset{C_2H_5}{N}-NH-\underset{CH_3}{C}=CH_2$$

Легко догадаться, что волна с $E^1/_2$ = —1,20 V принадлежит гидразонной форме, а волна с $E^1/_2$ = —1,50 V — энгидразинной. Так было найдено, что потенциалы полуволн — 0,51—0,97 V отвечают волнам геометрических изомеров азо-формы: — 1,0—1,30 V — волнам изомерных гидразонов, а — 1,40—1,55 V — волнам изомерных энгидразинов.



Фиг. 7. Полярограммы этилфенилгидразона ацетона

Расшифровка семейств полярограмм показала, что фенилгидразоны ацетона, метилэтилкетона, метилизопропилкетона, циклогексанона и этилфенилгидразон ацетона в свежеприготовленном спиртовом растворе имеют энгидразинное строение. В процессе хранения растворов этих соединений в темноте происходит постепенное превращение их через гидразонные формы в смешанные азосоединения, а также происходит перегруппировка лабильных син-изомеров в стабильные анти-изомеры. В случае фенилгидразонов метилэтилкетона геометрические изомеры наблюдались у всех таутомерных форм.

Таким образом, из данных полярографии следует, что фенилгидразоны алифатических и алициклических кетонов могут существовать в спиртовых растворах в виде трех таутомерных форм и шести геометрических изомеров:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & R\cdot CHCH_2R' \\ \text{син-}N & = & N \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{ccc} C_6H_5NH & & CH_2R' \\ & N=C & \\ & & R \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{ccc} C_6H_5NHNH & & R' \\ & C=C & \\ R & & H \end{array}$$

$$\updownarrow \qquad\qquad \updownarrow \qquad\qquad \updownarrow$$

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & \\ \text{анти-}N & = & N \\ & & RCHCH_2R' \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} C_6H_5NH & & R \\ & N=C & \\ & & CH_2R' \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} C_6H_5NHNH & & H \\ & C=C & \\ R & & R' \end{array}$$

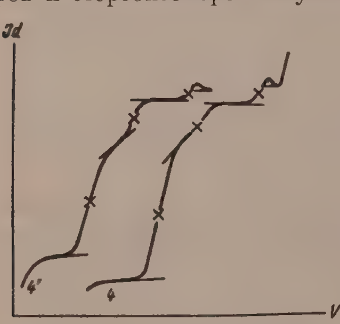
азо-форма   гидразонная форма   энгидразинная форма

Таблица 2

№ по пор.	Соединение	Азо-форма: $-E^1/_2$ изомеров в V, син	Азо-форма: $-E^1/_2$ изомеров в V, анти	Азо-форма: энергия перехода в *ккал/мол*, син→анти	Азо-форма: энергия перехода в *ккал/мол*, гидразон→азосоединение	Гидразонная форма: $-E^1/_2$ изомеров, син	Гидразонная форма: $-E^1/_2$ изомеров, анти	Гидразонная форма: энергия перехода в *ккал/мол*, син→анти	Гидразонная форма: энергия перехода в *ккал/мол*, энгидразин→гидразон	Энгидразинная форма: $-E^1/_2$ изомеров в V, син	Энгидразинная форма: $-E^1/_2$ изомеров в V, анти	Энгидразинная форма: энергия перехода в *ккал/мол* син→анти
1	$C_6H_5NHNH{-}C(CH_3){=}CH_2$	0,62	0,84	10,1	15,4	1,08		—	18,0	1,45		—
2	$C_6H_5NHNH{-}C(CH_3){=}CHCH_3$	0,68	0,87	8,7	20,2	1,08	1,30	10,1	13,8	1,44	1,55	5,1
3	$C_6H_5NHNH{-}C(CH_3){=}C(CH_3)_2$	0,62	0,84	10,1	16,6	1,00	1,19	8,7	15,6	1,44	—	—
4	$C_6H_5NHNH{-}C{=}CH$, замкнутое $(CH_2)_4$	0,76	0,97	9,7	19,8	1,30		—	9,2	1,45	1,54	4,2
5	$C_6H_5NH{-}N{=}CH{-}C_6H_5$	0,56	0,89	15,2	18,9	1,08	1,20	5,5	—	—	—	—
6	$C_6H_5{-}N(C_2H_5){-}NH{-}C(CH_3){=}CH_2$	—	—	—	—	1,20		—	13,8	1,50		

В связи с изложенным напрашивается логический вывод о том, что изученные нами соединения в свободном состоянии имеют энгидразинное строение, т. е., вопреки общепринятому представлению, они не являются собственно гидразонами. Нам удалось найти метод изучения таутомерных и стереоизомерных превращений и строения арилгидразонов, который позволил доказать справедливость высказываний Фрира [6] об энгидразинном строении фенилгидразона ацетона, сделанных им почти 60 лет назад.

В табл. 2 приведены найденные нами потенциалы полуволн таутомеров и стереоизомеров изученных фенилгидразонов и энергии взаимных их переходов, вычисленные по разностям потенциалов, как это делали Винкель и Зиберт [22]. Следует отметить, что более точные цифры можно получить при помощи дифференцирующего или иного полярографа с более высокой разрешающей способностью, чем использованный нами прибор, так как часто разности потенциалов волн стереоизомеров были невелики и мы наблюдали наложение одной волны на другую. И только тогда, когда концентрации соответствующих форм значительно отличались, происходило разделение волны.



Фиг. 8. Полярограммы фенилгидразона метилэтилкетона: *4* — до электролиза; *4'* — после электролиза

При рассмотрении полярограмм и данных табл. 1 бросается в глаза тот факт, что сумма высот волн не остается постоянной. В случае фенилгидразона бензальдегида это можно было объяснить тем, что таутомерные и стереоизомерные превращения сопровождались изменением растворимости исследуемого раствора в фоне. Вначале жидкость для полярографирования получалась мутной, а затем стала получаться совершенно прозрачной. Различная растворимость изомеров фенилгидразонов отмечалась уже и ранее [16].

Из теории полярографии известно, что высота волны зависит от скорости диффузии вещества к электроду, поэтому изменение суммы высот волн можно было объяснить тем, что различные таутомерные формы фенилгидразонов обладают различными скоростями диффузии. Для проверки этого мы сняли полярограмму с раствора фенилгидразона метилэтилкетона, когда в нем содержались все три таутомера, а затем провели электролиз этого раствора при потенциале — 1,55 V в течение 30 *мин*. Во время электролиза концентрации таутомеров должны были [illegible] величины, пропорциональные скоростям их диффузии. На полярограмме, снятой после электролиза, волна энгидразина у м е н ь ш и л а с ь на 4 *мм*, гидразона — на 6 *мм* и азоформы — на 10 *мм* (фиг. 8), т. е. скорости диффузии этих форм, по-видимому, относятся как 2 : 3 : 5. Справедливость такого определения отношения скоростей диффузии веществ подтверждается данными табл. 3, в которой приведены суммы высот волн для полярограмм фиг. 2 с учетом найденного соотношения скоростей диффузии.

Таблица 3

Соединение	Суммы высот волн кривых					
	1	2	3	4	5	6
$C_6H_5NHNH-C(CH_3)=CH\cdot CH_3$	25	25	25	23	24	23

По-видимому, величина наложенного потенциала мало влияет на скорость диффузии, так как в противном случае наш метод определения соотношения скоростей диффузии оказался бы непригодным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Приготовление фенилгидразонов

Необходимые для работы фенилгидразоны готовились обычными методами, рекомендованными в литературе.

Этилфенилгидразон ацетона был приготовлен следующим образом: 100 *г* фенилгидразина и 126 *г* бромистого этила около часа нагревались с обратным холодильником на водяной бане. Кристаллическое вещество, получившееся при этом, после охлаждения было растворено в 1 *л* воды, и раствор нагревался некоторое время для удаления избытка бромистого этила. Затем в раствор добавили 55 *мл* 50%-ного NaOH и проэкстрагировали его эфиром (~1 *л*). Из экстракта, после сушки поташом и отгонки эфира, было выделено 86,5 *г* маслянистого вещества, кипевшего в интер-

Таблица 4

№ по пор.	Соединение	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт.ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено *MR*	Выход в %
1	Фенилгидразон ацетона	—	128 (10)	1,0123	1,5865	49,152	83,2
2	Фенилгидразон метилэтилкетона	—	141—2 (13)	1,0034	1,5718	53,333	86,0
3	Фенилгидразон метилизопропилкетона	—	108,5 (0,5)	0,97514	1,5639	58,779	93,6
4	Фенилгидразон циклогексанона	73—5	—	—	—	—	78
5	Фенилгидразон бензальдегида	153—4	—	—	—	—	95
6	Этилфенилгидразон ацетона	—	79—80 (2)	—	—	—	—

вале 110—118° (16 *мм*). К полученному продукту добавили 50 *мл* ацетона, причем наблюдалось повышение температуры смеси на 28° и образовалась эмульсия, которая нагревалась далее в течение часа на водяной бане, а затем сушилась над плавленым поташом. При разгонке с колонкой Видмера ($H = 12$ *см*) были получены следующие фракции:

Фр. I; 44—67° (2); 37,5 *г*
Фр. II; 78—81° (2); 46,1 »
Фр. III; 90—99° (2); 25,4 »

Вторая фракция была еще раз перегнана и представляла собой этилфенилгидразон ацетона.

В табл. 4 приведена характеристика использованных в работе гидразонов.

2. Полярографическое изучение таутомерии и геометрической изомерии фенилгидразонов

Был использован визуальный полярограф типа М-8-2000, выпускаемый Горьковским университетом, гальванометр его имел следующую характеристику: $R_{\text{Вн}} = 1000\ \Omega$; $R_{\text{кр}} = 6700\ \Omega$; $T = 17$ *сек*; 1 *мм/м* $= 0{,}52 \cdot 10^{-9}$ А. Характеристика капилляра: $\tau = 2{,}24$ *сек*; $m = 8{,}917$ *мг*. Фоном служил боратный буфер состава 0,01 *N* KOH + 0,1 *M* H_3BO_3, который создавал в полярографической ячейке pH 7,2—7,5. Полярограммы снимались при 20°; в ячейку помещалось 10 *мл* фона и 1—2 *мл* изучаемого раствора. Перед полярографированием через ячейку пропускали ток водорода в течение 10 *мин*.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ФЕНИЛГИДРАЗОНОВ

В 50 *мл* метанола, квалификация ч. д. а., было растворено:

1. Фенилгидразона ацетона, 0,0603 *г*, или 0,8—10^{-2} *мол/л*.
2. Фенилгидразона метилэтилкетона 0,0893 *г*, или $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ *мол/л*.
3. Фенилгидразона метилизопропилкетона 0,0780 *г*, или $0{,}9 \cdot 10^{-2}$ *мол/л*.
4. Фенилгидразона циклогексанона 0,0665 *г*, или $0{,}7 \cdot 10^{-2}$ *мол/л*.
5. Фенилгидразона бензальдегида 0,0600 *г*, или $0{,}6 \cdot 10^{-2}$ *мол/л*.

В остальных случаях растворы готовились произвольной концентрации.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ

Для снятия полярограмм в ячейку помещалось 10 *мл* фона и 1,0 *мл* фенилгидразона ацетона; кривые снимались при $^1/_{25}$ чувствительности гальванометра. Всего было снято 14 полярограмм. При изучении раствора фенилгидразона метилэтилкетона брали на 10 *мл* боратного буфера 1,0 *мм* исследуемого раствора и работали при $^1/_{25}$ чувствительности прибора; всего снято 18 полярограмм. Раствора фенилгидразона метилизопропилкетона бралось также 1,0 *мл* на 10 *мл* фона; кривые *1* и *2* сняты при $^1/_{10}$ чувствительности, а кривые *3*, *6*, *7* — при $^1/_{50}$, остальные — при $^1/_{25}$. При изучении этого раствора было снято 12 полярограмм.

Соотношение объемов фона и раствора фенилгидразона циклогексанона было 5 : 1 и кривые снимались при $^1/_{25}$ чувствительности прибора; всего было получено 9 кривых. Растворы фенилгидразона бензальдегида и этилфенилгидразона ацетона (который был приготовлен произвольной концентрации) для полярографирования брались по 1,0 *мл*; чувствительность гальванометра при этом была $^1/_{10}$. Жидкость в полярографической ячейке в случае фенилгидразона бензальдегида до снятия кривой *5* получалась мутной, а при снятии последней слегка опалесцировала.

Раствор азобензола (который имел т. пл. 64—65,5°) готовился на свету, в произвольной концентрации, и полярографировался при $^{1}/_{10}$ чувствительности прибора. Жидкость в ячейке получалась мутной.

ВЫВОДЫ

1. Полярографическим методом изучены таутомерные и стереоизомерные превращения в спиртовых растворах фенилгидразонов ацетона, метилэтилкетона, метилизопропилкетона, циклогексанона, бензальдегида и этилфенилгидразона ацетона.

2. Показано, что фенилгидразоны в спиртовом растворе в общем случае способны существовать в трех таутомерных формах и для каждой из них возможны син- и анти-изомеры. При растворении в спирте таутомерное равновесие

$$C_6H_5NHNH-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}=CHR' \rightleftarrows C_6H_5NH\cdot N=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}\cdot CH_2R' \rightleftarrows C_6H_5N=N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2R'$$

сдвигается в сторону азоформы.

3. Определены потенциалы полуволн таутомеров и стереоизомеров изученных фенилгидразонов и по ним вычислены энергии взаимных переходов.

4. Установлено, что фенилгидразоны ацетона, метилэтилкетона, метилизопропилкетона, циклогексанона и этилфенилгидразон ацетона в свободном состоянии имеют энгидразинное строение.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
18.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bieltz., J. Phys. Chem. 30, 527 (1899); Ann. 359, 42 (1908).
2. E. Ch. C. Baly, W. B. Tuck, J. Chem. Soc. 89, 982 (1906); C. 1906, II, 495.
3. M. P. Grammaticakis, Bull. 14, 438 (1947).
4. E. Bamberger, W. Pemsel, Ber. 36, 56 (1903).
5. E. Fischer, Ber. 29, 795 (1896).
6. P. C. Freer, Ann. 283, 391 (1894).
7. P. C. Freer, Ber. 30, 736 (1897).
8. M. P. Grammaticakis, C. r. 204, 502 (1937).
9. A. Hantzsch, F. Kraft, Ber. 24, 3524 (1891).
10. A. Hantzsch, Ber. 26, 9 (1893).
11. G. Lockemann, O. Liesche, Ann. 342, 14 (1905).
12. Н. В. Хромов-Борисов, ЖОХ, 25, 136 (1955).
13. Zd. H. Skraup, Monatsh. 10, 401 (1889).
14. H. C. Ferlin, Ber. 23, 1574 (1890).
15. A. Krause, Ber. 23, 3617 (1890).
16. E. Bamberger, O. Schmidt, Ber. 34, 2005 (1901).
17. M. Busch, Ber. 45, 73 (1912).
18. W. Dirscherl, H. Nahm, Ber. 73, 448 (1940).
19. F. Ramirez, A. F. Kirby, J. Am. Chem. Soc. 76, 1037 (1954).
20. H. Bredereck, Ber. 65, 1833 (1932).
21. G. Semerano, A. Chisini, Gazz. 66, 504 (1936); C. A. 31, 3873 (1937).
22. A. Winkel, H. Siebert, Ber. 74, 670 (1941).
23. St. Wawzonek, Anal. Chem. 21, 61 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

Б. А. АРБУЗОВ, М. К. САЙКИНА и В. М. ЗОРОАСТРОВА

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ

В ряде работ А. Е. Арбузова с сотрудниками [1] было показано, что алкилциклические эфиры фосфористой кислоты при действии галоидных алкилов могут претерпевать превращения в двух направлениях: а) присоединения галоидного алкила с разрывом эфирного кольца и б) отщеплением галоидного алкила и образованием циклического эфира алкилфосфиновой кислоты:

$$\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>P-OR + R'Hal \rightarrow \begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>\overset{R'}{\underset{Hal}{P}}\!-\!O\boxed{R} \rightarrow \begin{cases} \begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>P\!\begin{matrix} \diagup R' \\ \diagdown\!\!= O \end{matrix} \\ CH_2HalCH_2-O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{\overset{R'}{P}}-OR \end{cases}$$

В более поздней работе А. Е. Арбузова и Разумовой [2] было сделано интересное наблюдение над протеканием реакции взаимодействия с галоидными алкилами эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты; ими было найдено, что в случае эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты при низких температурах образуются галоидоэфиры с открытой цепью, которые при более высоких температурах отщепляют молекулу галоидного алкила с образованием циклического эфира алкилфосфиновой кислоты:

$$\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_3-CH-O \end{matrix}\!\!>P-OR + R'Hal \rightarrow HalCH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-O-\underset{OR}{\overset{}{P}}\!\!\begin{matrix} -R' \\ \diagdown\!\!= O \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_3-CH-O \end{matrix}\!\!>P\!\begin{matrix} \diagup R' \\ \diagdown\!\!= O \end{matrix} + RHal.$$

Таким образом, эфир с открытой цепью является промежуточным продуктом при перегруппировке циклических эфиров фосфористой кислоты.

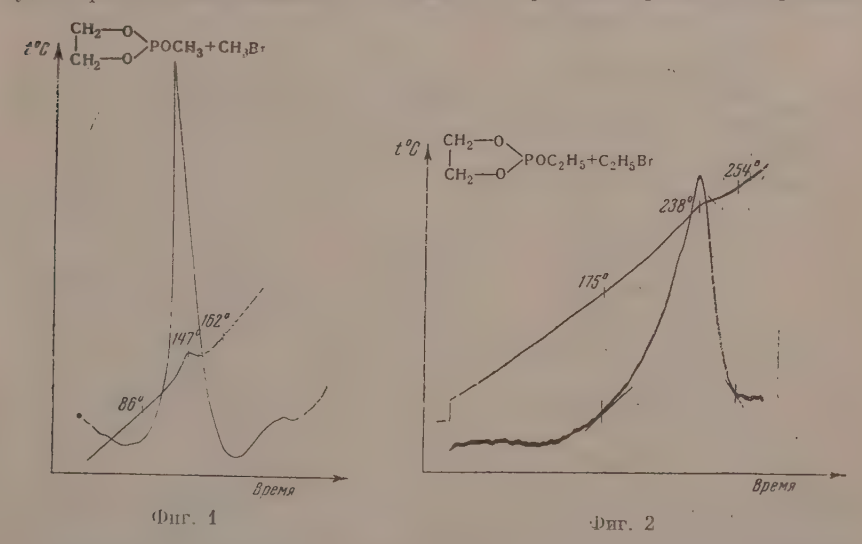
В одной из предыдущих работ было показано [3], что метод термографии может дать ценные указания о протекании процесса перегруппировки полных эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфиновых кислот и, в частности, об образовании промежуточных продуктов при указанной перегруппировке. Можно было ожидать, что термографический метод окажется полезным и при изучении процесса перегруппировки циклических эфиров фосфористой кислоты.

В настоящем сообщении приводятся результаты термографического изучения реакции между алкильными эфирами этиленгликольфосфористой кислоты и галоидными алкилами. Для изучения были взяты эфиры этиленгликольфосфористой кислоты, физические константы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено
1	$(CH_2O)_2POCH_3$	44,5 (14)	1,2159	1,4440	26,77	26,96
2	$(CH_2O)_2POC_2H_5$	51—51,5 (15)	1,1317	1,4395	31,66	31,62
3	$(CH_2O)_2POC_3H_7$-*n*	64—66 (12)	1,1026	1,4445	36,25	36,23
4	$(CH_2O)_2POC_3H_7$-*i*	53,5—54 (10—10,5)	1,0829	1,4348	36,14	36,23
5	$(CH_2O)_2POC_4H_9$-*n*	71—72 (8,5)	1,0819	1,4470	40,53	40,87
6	$(CH_2O)_2POC_4H_9$-*i*	54 (4—4,6)	1,0652	1,4420	40,57	40,77
7	$(CH_2O)_2POCH_2CH$-CH_2	69,5—70 (10—11)	1,1553	1,4635	35,74	35,33

Исследование производилось при помощи комбинированной термопары на пирометре ПК-52. Первоначально нагрев реакционной смеси, взятой в соотношении 1 : 1 *моль*, производился со скоростью 4—5° в минуту, и процесс заканчивался в течение 1 *ч*. При таком режиме нагревания



Фиг. 1 Фиг. 2

на термограммах обнаруживался лишь один экзотермический эффект; некоторые термограммы приводятся на фиг. 1—4; табл. 2.

Лишь в случае изопропилового и изобутилового эфиров (№ 6 и 8, табл. 2) на термограммах отчетливо проявляется два экзотермических эффекта (фиг. 5, 6).

Такая разница в термограммах могла объясняться тем, что при избранном режиме, вследствие большой скорости нагревания (4—5° в *мин*), оба экзотермических эффекта могли слиться в один суммарный эффект*.

* Реакция проходила 7—12 *мин*.

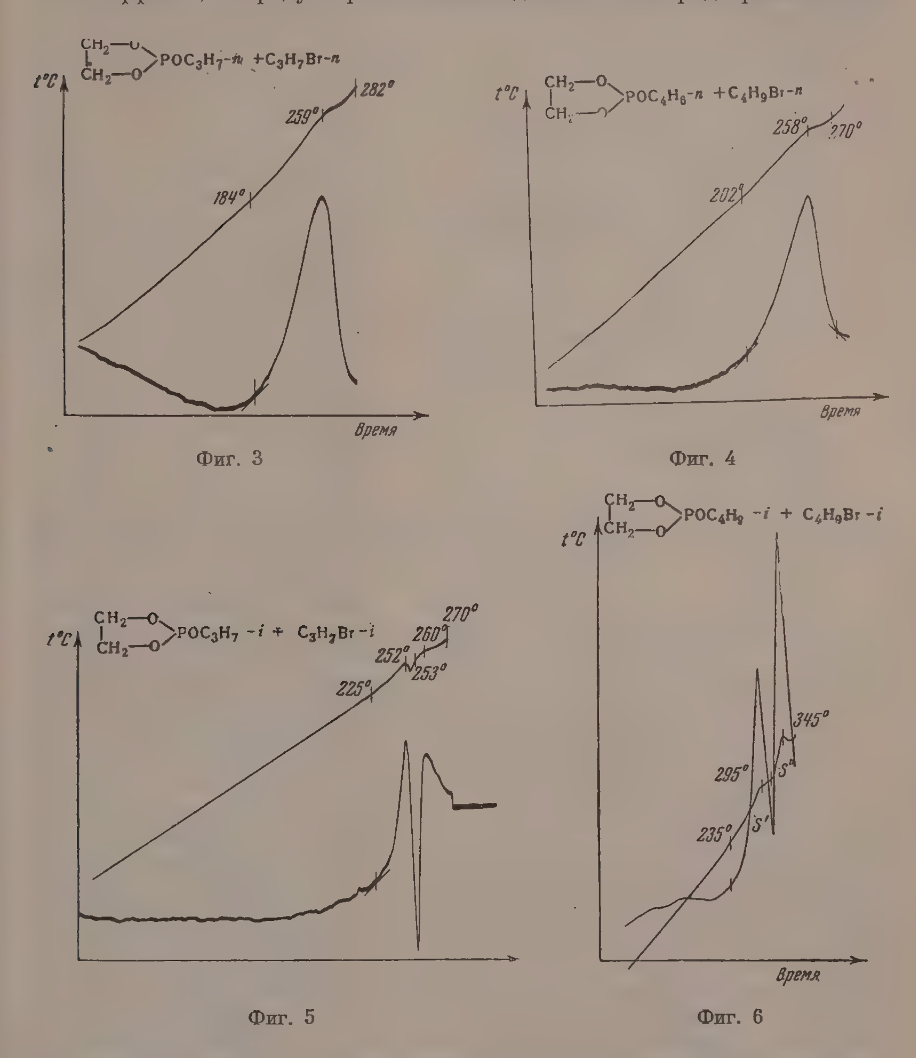
Таблица 2

Скорость нагревания электрической печи 4,5° в *мин*. Балластное сопротивление гальванометров: для дифференциальной записи — 2793 Ω, для простой — 40 тыс. Ω, количества исследуемых веществ — 0,0094 *мол*

№ опыта	Реагирующие вещества	Температура, при которой начинается реакция изомеризации, в °C	Скачок температуры (в результате реакции) в °C	Время, в течение которого заканчив. реакция	Площадь пика экзотерм. эффекта, образов. дифференц. записью, в см²	Примечание
1	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POCH_3+CH_3Br$	86	17	8′	53,53	Фиг. 1
2	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POCH_3+CH_3J$	68	17	8′	55,80	
3	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POC_2H_5+C_2H_5Br$	175	10	11	43,47	Фиг. 2
4	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POC_2H_5+C_2H_5J$	126	23	10′20″	50,97	
5	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POC_3H_7\text{-}n+C_3H_7Br\text{-}n$	184	12	9′	36,48	Фиг. 3
6	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POC_3H_7\text{-}i+C_3H_7Br\text{-}i$	1)225 2)250	1)9 2)8	1)5′10″ 2)1′15″	1)15,53 2)13,47	Фиг. 5
7	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POC_4H_9\text{-}n+C_4H_9Br\ (n)$	202	5	12′15″	34,20	Фиг. 4
8	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POC_4H_9\text{-}i+C_4H_9Br\text{-}i$	1)235 2)302	1)10 2)19	1)5′ 2)1′15″	1)14,9 2)11,3	Фиг. 6
9	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POCH_2CH{=}CH_2+CH_2BrCH{=}CH_2$	128	7	9′15″	45,07	
10	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POCH_2{-}CH{=}CH_2+CH_2JCH{=}CH_2$	82,5	15	8′45″	63,07	
11	$CH_2BrCH_2OP\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}$, $\vert$ C_2H_5	220				
12	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>P\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow C_2H_5\end{matrix}$	Эффекта нет (наблюдалось разложение)				
13	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POC_2H_5+NaJ$	195	16	6′45″	33,65	
14	$\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POC_3H_7+NaJ$	262	14	5′	21,20	

Как следует из опыта № 11, табл. 2, температура, при которой начинается превращение промежуточного продукта $CH_2BrCH_2O\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{\vert}{P}}\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}$ (220°), ниже максимальной температуры, достигаемой в процессе изомеризации исходного продукта $\left.\begin{matrix}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}\right>POC_2H_5$ под действием галоидного алкила (C_2H_5Br) (238°) (см. фиг. 2) в конечный продукт — циклический эфир алкилфосфиновой кислоты. Действительно, при повторении опытов при скорости нагрева электропечи 0,4—0,5° в 1 *мин* на всех термограммах ясно обнаруживаются два экзотермических эффекта (табл. 3, фиг. 7—10).

Для выяснения того, каким стадиям процесса перегруппировки отвечают первый и второй экзотермический эффект термограмм, нами для случая этилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты и бромистого этила процесс был остановлен в момент максимума первого экзотермического эффекта, и продукт реакции исследован. После ряда разгонок был



Фиг. 3

Фиг. 4

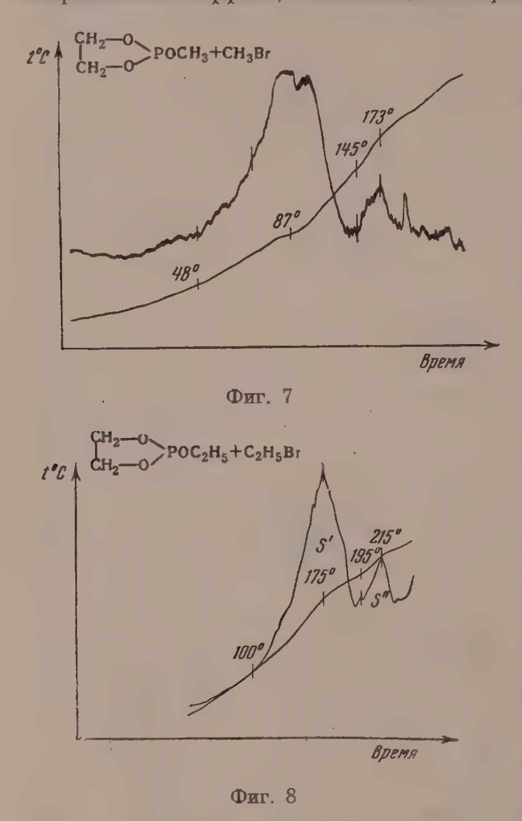
Фиг. 5

Фиг. 6

выделен продукт с т. кип. 98—102° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4600; d_{20}^{20} 1,3891 с выходом 33%, отвечающий по константам β-бромэтиловому эфиру этилфосфиновой кислоты [1].

Следует отметить, что кроме указанного бромэфира на стадии реакции, отвечающей первому экзотермическому эффекту, одновременно образуются в небольшом количестве низкокипящие и высококипящие продукты, затрудняющие количественное выделение бромэфира. Исследование продукта, отвечающего второму экзотермическому эффекту, показало, что он является этиленгликолевым эфиром этилфосфиновой кислоты: т. кип. 118—122° (2*мм*); n_D^{20} 1,4480; d_0^{20} 1,2633; найдено *MR* 28,97, вычислено *MR* 29,43.

Для того чтобы доказать промежуточный характер бромэфира этилфосфиновой кислоты, образующегося в период первого экзотермического эффекта, он был в отдельном опыте выделен в чистом виде и подвергнут термографическому исследованию. При этом был получен лишь один экзотермический эффект, отвечающий второму эффекту ранее полученной термограммы. При перегонке продукта реакции был выделен этиленгликолевый эфир этилфосфиновой кислоты с т. кип. 118—122° (2 *мм*) и n_D^{20} 1,4492.



Фиг. 7

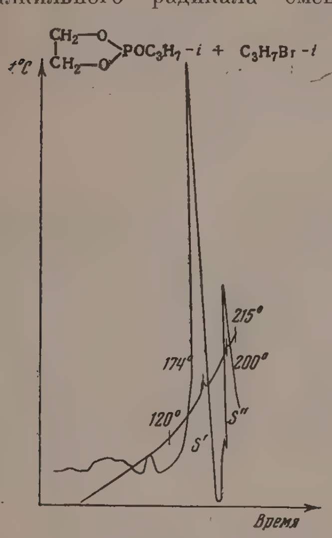
Фиг. 8

Таким образом, можно заключить, что перегруппировка А. Е. Арбузова смешанных циклических эфиров фосфористой кислоты под действием галоидных алкилов действительно, как это указывалось А. Е. Арбузовым и Разумовой, протекает ступенчато, причем процесс присоединения галоидного алкила к трехвалентному фосфору в случае циклических эфиров при помощи термографического метода при исследованных скоростях нагревания не обнаруживается. Продукты последующих двух ступеней реакции хорошо обнаруживаются на термограммах и могут быть выделены в чистом виде.

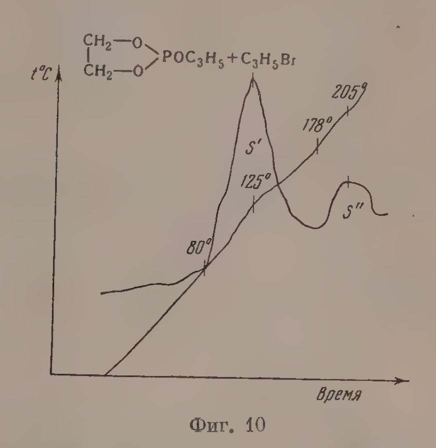
Термографическое исследование взаимодействия алкилэтиленгликолевых эфиров фосфористой кислоты с галоидными алкилами позволяет также выяснить влияние строения эфира на течение этого процесса; для этого нами определялись температуры, при которых начинается взаимодействие между этиленгликолевыми эфирами и галоидными алкилами. Температура начала реакции определялась на термограмме путем проведения касательной линии под углом 45° к кривой дифференциальной записи при ее отклонении во время термической реакции от нулевого положения и проекции точки касания на простую запись. Вычислялось отношение площадей пиков двух экзотермических эффектов, описанных при помощи дифференциальной записи, пропорциональных отношению тепловых эффектов образования продуктов на I и II ступенях реакции (табл. 3).

Из данных табл. 2 и 3 следует, что с большей легкостью протекает процесс изомеризации алкилэтиленгликолевых эфиров фосфористой кислоты с меньшей величиной алкильного радикала. Это означает, что взаимодействие веществ начинается при более низкой температуре и сопровождается большим экзотермическим эффектом. Наличие двойной связи в молекуле аллилового этиленгликолевого эфира фосфористой кислоты также обусловливает большую реакционную способность. Сравнение площадей первого и второго экзотермических эффектов (фиг. 7, 8, 9, 10), соответствующих двум фазам реакции, и их отношение показывает, что вто-

рой процесс происходит с меньшим выделением тепла. С увеличением алкильного радикала смешанного циклического эфира фосфористой кислоты отношение площадей пиков двух экзотермических эффектов на дифференциальной записи, пропорциональных отношению тепловых эффектов, увеличивается, т. е. с возрастанием веса молекулы алкилэтиленгликолевых эфиров фосфористой кислоты понижается легкость превращения продукта I ступени в продукт II ступени реакции.



Фиг. 9



Фиг. 10

Таблица 3

Результаты термографического исследования реакции изомеризации циклических эфиров под действием галоидных алкилов

(скорость нагревания электрической печи — 0,4—0,5° в 1 *мин*, L — балластное сопротивление гальванометров: для дифференциальной записи — 300Ω, для простой — 40 тыс. Ω; концентрация исследуемых веществ — 0,0094 *мол*)

№ опыта	Реагирующие вещества	Температура, при которой происходит изомеризация, в °C: образование фазы I	образование фазы II	Отношение площ. пиков первого экзотерм. эффекта ко второму на диффер. записи	Примечание
1	$(CH_2O)_2POCH_3 + CH_3Br$	48	145	5,22	Фиг. 7
2	$(CH_2O)_2POC_2H_5 + C_2H_5Br$	100	295	7,64	Фиг. 8
3	$(CH_2O)_2POC_3H_7\text{-}n + C_3H_7Br\text{-}n$	115	225	9,43	
4	$(CH_2O)_2POC_3H_7\text{-}i + C_3H_7Br\text{-}i$	120	190	5,21	Фиг. 9
5	$(CH_2O)_2POC_4H_9\text{-}n + C_4H_9Br\text{-}n$	118	210	15,24	
6	$(CH_2O)_2POC_4H_9\text{-}i + C_4H_9Br\text{-}i$	130	225	7,20	
7	$(CH_2O)_2POC_3H_7\text{-}i + CH_3J$	50	125	6,25	
8	$(CH_2O)_2POCH_2CH{=}CH_2 + CH_2BrCH{=}CH_2$	80	178	5,12	Фиг. 10

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термографическое исследование проводилось на пирометре НК-52. Гальванометры пирометра имели следующие характеристики: гальванометр дифференциальной записи — $4{,}2 \cdot 10^{-10}$ А/*мм*, гальванометр простой записи — $1{,}07 \cdot 10^{-9}$ А/*мм*. Применялась хромель-алюмелевая термопара. Скорость нагревания электрической печи была равна 0,4 — 0,5° в 1 *мин* (нагревание исследуемых веществ продолжалось 8—10 *ч*) и 4—5° в 1 *мин* (нагревание проводилось в течение 1 *ч*).

Реагирующие смеси веществ — смешанный циклический эфир фосфористой кислоты и соответствующий галоидный алкил — в эквимолекулярных количествах взвешивались в сосудиках Степанова, которые запаивались и помещались в металлический блок электрической печи. Нагрев электрической печи регулировался при помощи автотрансформатора. Эталонным веществом являлся бутилфталат.

Физические свойства изученных смешанных циклических эфиров фосфористой кислоты представлены в табл. 1. При выделении этиленгликолевого эфира этилфосфиновой кислоты при опытах перегруппировки продукт после ряда перегонок окончательно перегонялся для удаления следов галоида над окисью серебра.

ВЫВОДЫ

1. Термографическое изучение реакции изомеризации смешанных эфиров этиленгликольфосфористой кислоты под действием галоидных алкилов показывает, что, в согласии с данными А. Е. Арбузова и Н. А. Разумовой, процесс протекает в две фазы, сопровождающиеся экзотермическими эффектами, причем вероятная стадия присоединения галоидного алкила термографически не обнаруживается. Первая фаза характеризуется разрывом кольца и образованием смешанного алкила β-галоидэтилового эфира алкилфосфиновой кислоты. Вторая фаза приводит, с выделением галоидного алкила, к образованию этиленгликолевого эфира алкилфосфиновой кислоты.

2. При медленном нагревании веществ (0,4° в 1 *мин*) на термограммах обнаруживаются два экзотермических эффекта. При нагревании со скоростью 4—5° в 1 *мин* оба экзотермических эффекта сливаются, образуя суммарный экзотермический эффект.

3. Термографический метод дает возможность изучать влияние эфирного радикала смешанного этиленгликолевого эфира фосфористой кислоты и галоидного алкила на реакцию перегруппировки. Йодистые алкилы реагируют при более низкой температуре и с бо́льшим экзотермическим эффектом, нежели бромистые.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
29.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 208; А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН 1950, 357; Изв. АН СССР, ОХН 1952, 770.
2. Б. А. Арбузов и А. В. Фуженкова, ДАН 114, 89 (1957).
3. Н. А. Разумова, Диссертация, Казань, 1954 г.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

Н. П. ГРЕЧКИН

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭТИЛЕНИМИНА

СООБЩЕНИЕ 2. ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ЭТИЛЕНАМИДАМ ДИАЛКИЛФОСФОРНЫХ КИСЛОТ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЛОИДОВ

В предыдущем сообщении нами был описан ряд этиленамидов диалкилфосфорных кислот и некоторые их превращения, например, присоединение с размыканием кольца аминов и меркаптанов [1]. В этой статье излагаются результаты дальнейшего изучения реакции этиленамидов указанных выше кислот.

В литературе имеются указания [2], что свободный этиленамин реагирует с галоидными алкилами (йодистым метилом), образуя йодистый триметил-β-йодэтиламмоний. При этом авторы отмечают, что реакция имеет взрывоподобное течение. Кольцо этиленимина, в котором водород замещен на фосфоновую группу, оказалось более устойчивым к воздействию галоидных алкилов. Последняя реакция проходит только при довольно длительном нагревании (3—4 *ч*) при относительно высоких температурах (140—190°). При изучении взаимодействия этиленамида диэтилфосфорной кислоты с бромистым этилом и хлористым н. бутилом нам не удалось получить ожидаемых продуктов присоединения. В указанных выше условиях часть исходных продуктов возвращалась неизменной, а другая часть продуктов представляла неперегоняющуюся массу. Вероятно, оптимальная температура реакции лежит выше температуры разложения образующихся продуктов присоединения.

Определенные результаты нами были получены при присоединении к тому же этиленамиду арилированных хлорметанов, именно хлористого бензила и α-хлорметилнафталина. Эти галоидопроизводные присоединяются к этиленамиду с разрывом этилениминного кольца по следующей схеме:

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}N\left\langle\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right. + ClCH_2Ar \rightarrow (C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-N\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\ \\CH_2Ar\end{matrix}\right.$$

Эта схема доказывается получением хлоргидратов соответствующих аминов при омылении продуктов реакции соляной кислотой (табл. 2).

Для хлористого бензила был выделен почти чистый β-хлорэтилбензиламид диэтилфосфорной кислоты (табл. 1); при реакции с α-хлорметилнафталином аналогичный продукт выделен не был, но образование его подтверждено выделением хлоргидрата β-хлорэтил-α-нафтилметиламина при омылении сырого продукта реакции (табл. 2).

Следующим этапом работы было изучение присоединения галоидов к этиленамидам диалкилфосфорных кислот. Как показали поставленные опыты, хлор гладко присоединяется к этим амидам с размыканием этилениминного кольца, образуя при этом с хорошими выходами (в большинстве

Таблица 1

Исходный этиленамид	Галоидопроизводное	Продукт присоединения	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	P в % найдено	P в % вычислено
$(C_2H_5O)_2P(=O)N\langle(CH_2)_2$	$ClCH_2C_6H_5$	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\langle{}^{CH_2CH_2Cl}_{CH_2C_6H_5}$	151—151,5 (1,7)	1,1621	1,5013	77,49	77,70	9,95	10,15
$(C_2H_5O)_2P(=O)N\langle(CH_2)_2$	$ClCH_2C_{10}H_7$	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\langle{}^{CH_2CH_2Cl}_{CH_2C_{10}H_7}$	Разлагается при температуре 180° при $p = 1$ *мм*						

случаев 65—80% от теорет. β-хлорэтилхлорамиды диалкилфосфорных кислот

$$(RO)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}N\langle{}^{CH_2}_{CH_2}| + Cl_2 \rightarrow (RO)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}-N\langle{}^{CH_2-CH_2Cl}_{Cl}$$

Полученные вещества и некоторые их константы приведены в табл. 3.

Хлорамиды диалкилфосфорных кислот представляют не известный до сего времени (для этих кислот) класс соединений. Как показали наши опыты, эти соединения обладают довольно значительной реакционной способностью. В литературе имеются указания, что хлорамиды карбоновых кислот реагируют с фосфитами аномальным путем [3]. Полученные нами хлорамиды, в которых хлор, связанный с азотом, тоже электроположителен, вступают с фосфитами в реакцию арбузовской перегруппировки по обычному направлению. Реакция идет гладко при низкой температуре, порядка — 30—40° (охлаждение смесью — сухой лед — ацетон)

$$(C_2H_2O)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}N\langle{}^{CH_2-CH_2Cl}_{Cl} + (C_2H_5O)_3P \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[(C_2H_5O)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}\right]_2 N-CH_2-CH_2Cl + C_2H_5\underset{\overset{\|}{O}}{P}(OC_2H_5)_2 + C_2H_5Cl$$

Тетраэтилдифосфон(β-хлорэтил) амид и этиловый эфир этилфосфиновой кислоты были выделены и идентифицированы. Дифосфонамиды аналогичного строения были ранее, другим путем, синтезированы в нашей лаборатории Алимовым [4].

β-Хлорэтилхлорамид диэтилфосфорной кислоты способен присоединяться к этиленамидам диалкилфосфорных кислот также с размыканием этилениминного кольца. Реакция приводит к образованию симметричных дифосфонгидразинов. В результате этой реакции, изученной нами на

Таблица 2

Замещенный амид диэтилфосфорной кислоты	Хлоргидрат амина	Т. пл. в °С	С в %, найдено	С в %, вычислено	Н в %, найдено	Н в %, вычислено
$(C_2H_5O)_2P(O)N(CH_2CH_2Cl)(CH_2C_6H_5)$	$(ClCH_2-CH_2)(C_6H_5CH_2)NH\cdot HCl$	191—192	52,19; 52,29	52,42	6,39; 6,38	6,31
$(C_2H_5O)_2P(O)N(CH_2CH_2Cl)(CH_2C_{10}H_7)$	$(ClCH_2-CH_2)(C_{10}H_7CH_2)NH\cdot HCl$	196—198	60,40; 60,55	60,94	5,96; 5,87	5,82

примере β-хлорэтилхлорамида диэтилфосфорной кислоты и этиленамида той же кислоты, мы получили симметричный тетраэтилдифосфон ди-β-хлорэтилгидразин:

$$(C_2H_5O)_2P(=O)-N(CH_2-CH_2Cl)(Cl) + (C_2H_5O)_2P(=O)N<(CH_2-CH_2) \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_2H_5O)_2P(=O)-N(CH_2CH_2Cl)-N(CH_2CH_2Cl)-P(=O)(OC_2H_5)_2$$

Нами изучались также некоторые реакции замещения хлора описанных хлорамидов диалкилфосфорных кислот. Эти реакции протекают аномально без образования продуктов замещения; подробные результаты этих опытов будут описаны в одном из следующих сообщений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Присоединение хлористого бензила к этиленамиду диэтилфосфорной кислоты

10 *г* этиленамида диэтилфосфорной кислоты и 7,1 *г* хлористого бензила (эквимолекулярные количества) нагревались в запаянной трубке в течение 4 *ч* при температуре 135—145° и 2 *ч* при 185°. При разгонке реакционной смеси выделена фракция с т. кип. 151—151,5° при 1,7 *мм* (6 *г*, выход 55%, считая на взятые в реакцию вещества), представляющая собой β-хлорэтилбензиламид диэтилфосфорной кислоты: d_4^{20} 1,1621; n_D^{20} 1,5013; найдено *MR* 77,49; вычислено *MR* 77,70

Найдено %: С 50,80; Н 7,05; Р 9,95
$C_{13}H_{21}ClNO_3P$. Вычислено %: С 51,56; Н 6,87; Р 10,15

При омылении полученного амида соляной кислотой выделен хлористоводородный β-хлорэтилбензиламин с т. пл. 191—192° (из спирта); в литературе указана т. пл. 192° [5].

2. Присоединение α-хлорметилнафталина к этиленамиду диэтилфосфорной кислоты

10 *г* этиленамида и 9,9 *г* галоидпроизводного нагревались в запаянной трубке при температуре 165—185° в течение 4 *ч*. При перегонке получено 9,5 *г* исходных веществ и ~10 *г* неперегоняющегося остатка вязкой консистенции. После омыления его соляной кислотой и удаления HCl из

Таблица 3

Исходный этиленамид	Галоид	Хлорамид	Т. кип. в °C (p в *мм* рт.ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %	*MR* найдено	*MR* вычислено	P в % найден	P в % вычислен
$(C_2H_5O)_2P(O)N{<}{CH_2 \atop {\vert \atop CH_2}}$	Cl_2	$(C_2H_5O)_2P(O)N{<}{CH_2{-}CH_2{-}Cl \atop Cl}$	99—100 (1)	1,2710	1,4574	80	53,69	53,84	12,64 12,60	12,40
$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)N{<}{CH_2 \atop {\vert \atop CH_2}}$	Cl_2	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)N{<}{CH_2{-}CH_2{-}Cl \atop Cl}$	101—102 (2)	1,1867	1,4513	64	63,11	62,97	11,41 11,40	11,14
$(i\text{-}C_4H_9O)_2PN{<}{CH_2 \atop {\vert \atop CH_2}}$	Cl_2	$(i\text{-}C_4H_9O)_2P(O)N{<}{CH_2{-}CH_2{-}Cl \atop Cl}$	132—133 (3)	1,1416	1,4539	67	72,57	72,33	10,38 10,33	10,31
$(n\text{-}C_5H_{11}O)_2P(O)N{<}{CH_2 \atop {\vert \atop CH_2}}$	Cl_2	$(n\text{-}C_5H_{11}O)_2P(O)N{<}{CH_2{-}CH_2{-}Cl \atop Cl}$	149—150 (2)	1,1144	1,4586	79	81,87	81,55	9,45 9,49	9,28
$(n\text{-}C_6H_{13}O)_2P(O)N{<}{CH_2 \atop {\vert \atop CH_2}}$	Cl_2	$(n\text{-}C_6H_{13}O)_2P(O)N{<}{CH_2{-}CH_2{-}Cl \atop Cl}$	160—162 (2)	1,0827	1,4590	40	91,40	90,80	8,64 8,70	8,57

раствора выпадает кристаллическая масса. После ряда перекристаллизации из дихлорэтана получено чистое вещество, представляющее собой кристаллы в виде листочков с т. пл. 196—198°

Найдено %: C 60,40; 60,55; H 5,87; 5,96
$C_{13}H_{15}Cl_2N$. Вычислено %: C 60,94; H 5,82

3. Присоединение хлора к этиленамидам диалкилфосфорных кислот

Присоединение хлора проводилось для всех этиленамидов в одинаковых условиях. Пример: получение хлорэтилхлорамида диизобутилфосфорной кислоты. К раствору 6,6 *г* амида в 50 *мл* четыреххлористого углерода прилит раствор рассчитанного количества хлора (2 *г*) в таком же количестве растворителя. Температура при этом поддерживалась на уровне 0°. После того как реагенты были слиты, все оставлялось на ночь. На другой день растворитель был удален под вакуумом, а остаток перегнан дважды (табл. 3).

4. Действие хлорэтилхлорамида диэтилфосфорной кислоты на триэтилфосфит

6,4 *г* фосфита прикапано к 9,7 *г* хлорамида при перемешивании; температура смеси поддерживалась на уровне —35—50° (охлаждение сухим льдом с ацетоном).

При разгонке получены следующие фракции:

Фр. I, 47—56° (2 *мм*); 2 *г*; n_D^{20} 1,4178 этиловый эфир этилфосфиновой кислоты
Фр. II, 56—112° 1,2 »
Фр. III, 118—147° (2 *мм*); 9,5 »

Из третьей фракции выделен достаточно чистый тетраэтилдифосфонхлорэтиламид в количестве 7,8 *г*, или 74% от теорет., считая на вошедший в реакцию фосфит; т. кип. чистого вещества — 133—135° (1 *мм*); d_4^{20} 1,2114; n_D^{20} 1,4467; найдено *MR* 77,80; вычислено *MR* 77,44

Найдено %: P 17,60; 17,86
$C_{10}H_{24}ClNO_6P_2$. Вычислено %: P 17,68

5. Действие β-хлорэтилхлорамида диэтилфосфорной кислоты на этиленамид диэтилфосфорной кислоты

10,5 *г* хлорамида и 7,5 *г* этиленамида нагревались в запаянной трубке при 120—130° в течение 6 *ч*. После разгонки часть продуктов вернулась неизмененной (8 *г*). Из остатка выделена фракция с т. кип. 109°—~1,3 *мм*. Получено 4 *г* симметрического тетраэтилдифосфон-ди-β-хлорэтилгидразина (выход ~65%, считая на вошедшие в реакцию продукты); d_4^{20} 1,1912; n_D^{20} 1,4484; найдено *MR* 96,48; вычислено *MR* 95,75

Найдено %: P 14,68; 14,44
$C_{12}H_{28}Cl_2N_2O_6P_2$. Вычислено %: P 14,45

Некоторое несоответствие вычисленной и найденной молекулярной рефракции, по-видимому, следует отнести за счет атомной рефракции азота, связанного с азотом же.

ВЫВОДЫ

1. Присоединением галоидопроизводных углеводородов к этиленамидам диалкилфосфорных кислот получены β-хлорэтилметилариламиды диалкилфосфорных кислот. Показано, что реакции присоединения протекают с раскрытием кольца.

2. Присоединением хлора к этиленамидам диалкилфосфорных кислот получен ряд β-хлорэтилхлорамидов диалкилфосфорных кислот.

3. Показано: а) что синтезированные хлорамиды вступают в арбузовскую перегруппировку с нормальным течением реакции; б) хлорамиды присоединяются к этиленамидам диалкилфосфорных кислот с образованием симметрических бис-ди-алкилфосфон-ди-β-хлорэтилгидразинов.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
10.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Гречкин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 538.
2. P. Lasselle, S. Sundet, J. Am. Chem. Soc. 63, 2374 (1941).
3. N. Kreutzkamp, H. Kayser, Naturwissenschaften 42, 14, 415 (1955).
4. Б. А. Арбузов, П. И. Алимов и О. Н. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 932.
5. G. Coldschmidt, R. Jahoda, Monatsh. 12, 83 (1891).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

К. В. НИКОНОРОВ и З. Г. СПЕРАНСКАЯ

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ЭФИРОАМИДОВ МОНОТИО- И ДИТИОПИРОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

Известно, что эфиры пирофосфорной кислоты их и серу- и азотсодержащие аналоги обладают довольно значительной физиологической активностью. Так, некоторые представители этого класса соединений, как, например, тэтраэтилпирофосфат, октаметилтетраамидпирофосфат и другие, оказались весьма эффективными инсектицидами и находят применение в сельском хозяйстве [1]. Другие соединения, например тетраэтилмонотиопирофосфат, внедряются в медицинскую практику в качестве лекарственных препаратов.

К настоящему времени исследовано большое количество эфиров пирофосфорной кислоты, однако смешанные эфиры этой кислоты изучены еще недостаточно. Получение соединений этого типа представляет интерес и в том числе с точки зрения изыскания новых инсектицидных препаратов. В данной работе кратко излагаются результаты опытов в этом направлении [2].

Синтез эфироамидов монотиопирофосфорной кислоты был осуществлен действием хлорангидрида тетраметилдиамидфосфорной кислоты на диалкилтиофосфорные кислоты в присутствии триэтиламина по реакции [3]

$$[(CH_3)_2N]_2 POCl + \underset{\underset{S}{\|}}{HOP}(OR)_2 + Et_3N \rightarrow [(CH_3)_2N]_2 \underset{\underset{O}{\|}}{P}\text{-O-}\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OR)_2 + Et_3N \cdot HCl.$$

Реакцию удобно проводить без растворителя, путем перемешивания реагирующих веществ при 40° в течение 4 *ч*. По окончании реакции для облегчения выделения конечного продукта может быть добавлен бензин.

Синтез эфироамидов дитиопирофосфорной кислоты осуществлялся взаимодействием между хлорангидридом тетраэтилдиамидфосфористой кислоты и соответствующей диалкилтиофосфорной кислотой с последующим присоединением к полученному промежуточному продукту (без выделения последнего из реакционной среды) серы

$$[(C_2H_5)_2N]_2PCl + \underset{\underset{S}{\|}}{HOP}(OR)_2 + Et_3N + S \rightarrow [(C_2H_5)N]_2 \underset{\underset{S}{\|}}{P}O\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OR)_2 + Et_3N \cdot HCl.$$

Эта реакция протекает более медленно, чем при синтезе эфироамидов монотиопирофосфорной кислоты. В данном случае требуется 8—10-часовое нагревание реагирующих веществ при 60—70°.

Приведенными выше реакциями получены н.- и изопропиловые и н. и изобутиловые эфиры тетраметилдиамидмонотиопирофосфорной и тетраэтилдиамиддитиопирофосфорной кислот. Константы полученных соединений и их инсектицидная активность по действию на амбарного долгоносика приведены в таблице.

Вещества, указанные в таблице, представляют собой бесцветные, со слабым запахом, жидкости. Первичные испытания, выполненные

Таблица

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %	*MR*		Содержание Р в %		Инсектицидная активн. по действ. на амб. долгоносика		
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	конц. в %	выдерж. в дн.	погибло в %
1	$[(CH_3)_2N]_2\underset{O}{\underset{\|}{P}}O\underset{S}{\underset{\|}{P}}(OC_3H_7)_2$-n	159—160 (3,5)	1,1186	1,4700	58	82,78	82,62	18,60 18,59	18,7	0,05 0,5 1,0	7 7 7	18 42 90
2	$[(CH_3)_2N]_2\underset{O}{\underset{\|}{P}}O\underset{S}{\underset{\|}{P}}(OC_3H_7)_2$-i	150—152 (3)	1,1237	1,4665	48	81,93	82,62	19,40 19,10	18,7	0,05 0,5 1,0	7 7 7	14 84 109
3	$(CH_3)_2N$, $(C_2H_5)_2N$ $>\underset{O}{\underset{\|}{P}}O\underset{S}{\underset{\|}{P}}(OC_3H_7)_2$-n	149—152 (1,5)	1,0950	1,4710	31,7	91,89	91,86	17,35 17,25	17,22	0,1; 0,2 0,5; 1,0	7 7	2; 2; 2; 16
4	$[(CH_3)_2N]_2\underset{O}{\underset{\|}{P}}O\underset{S}{\underset{\|}{P}}(OC_4H_9)_2$-n	154—157 (1)	1,0883	1,4695	45	91,45	91,86	17,3 17,3	17,25	0,05 0,5	7 7	6 36
5	$[(CH_3)_2N]_2\underset{O}{\underset{\|}{P}}O\underset{S}{\underset{\|}{P}}(OC_4H_9)_2$-i	159—160 (2,5)	1,082	1,4652	30	91,96	91,86	17,28 17,40	17,25	0,05 0,5 1,0	7 7 7	20 28 36
6	$[(C_2H_5)_2N]_2\underset{S}{\underset{\|}{P}}O\underset{S}{\underset{\|}{P}}(OC_2H_5))_2$*	153—156 (1—2)	1,1097	1,500	44,8	99,63	99,353	16,50 16,70	16,50	0,1	7	70
7	$[(C_2H_5)_2N]\underset{S}{\underset{\|}{P}}O\underset{S}{\underset{\|}{P}}(OC_3H_7)_2$-n	167—170 (2—3)	1,0890	1,4970	49,5	108,6	108,589	15,10 15,10	15,35	0,05 0,5 1,0	7 7 7	8 25 52
8	$[(C_2H_5)_2N]_2\underset{S}{\underset{\|}{P}}O\underset{S}{\underset{\|}{P}}(OC_3H_7)_2$-i	165—168 (2—3)	1,0746	1,4912	36,5	108,8	108,589	15,3 15,31	15,35	0,05 0,5 1,0	7 7 7	2 10 16
9	$[(C_2H_5)N]_2\underset{S}{\underset{\|}{P}}O\underset{S}{\underset{\|}{P}}(OC_4H_9)_2$-n	172—175 (2)	1,0670	1,4960	25	118,2	117,825	14,12 14,05	14,35	0,05 0,5 1,0	7 7 7	8 16 44
10	$[(C_2H_5)_2N]_2\underset{S}{\underset{\|}{P}}O\underset{S}{\underset{\|}{P}}(OC_4H_9)_2$-i	173—177 (2—3)	1,0567	1,4880	30	117,7	117,825	14,05 14,40	14,35	0,05 0,5 1,0	7 7 7	8 10 44

* Данное соединение впервые получено П. И. Алимовым.

М. А. Кудриной (КФАН СССР) и Е. А. Покровским (НИУИФ), показали, что соединения этого типа обладают инсектицидной активностью, одновременно контактного и системного действия, но более слабой, чем, например, тетраэтилпирофосфат и октаметилтетраамидпирофосфат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение тетраметилдиамиддиалкилмонотиопирофосфатов

Вначале получалась диалкилтиофосфорная кислота нагреванием при 60° в течение 1 *ч* диалкилфосфористой кислоты и порошкообразной серы в присутствии триэтиламина. Затем к полученной диалкилтиофосфорной кислоте был прибавлен хлорангидрид тетраметилдиамидфосфорной кислоты и реакционная смесь перемешивалась при 40° в течение 4—5 *ч*. По окончании реакции образовавшаяся густая масса разбавлялась бензином из расчета на 1 часть продукта ~ 2 части бензина, солянокислая соль триэтиламина отфильтровывалась, промывалась и из фильтрата в небольшом вакууме отгонялся бензин. Полученный продукт реакции затем перегонялся в вакууме.

Тетраметилдиамиддипропилмонотиопирофосфат. Получен из 16,6 *г* (0,1 *мол*) дипропилфосфористой кислоты, 10,1 *г* (0,1 *мол*) триэтиламина, 3,2 *г* (0,1 *мол*) серы и 17,05 *г* (0,1 *мол*) хлорангидрида тетраметилдиамидофосфорной кислоты. После двух разгонок в вакууме из колбы Арбузова выделено 20 *г* (выход 60% от теорет.) тетраметилдиамиддипропилмонотиопирофосфата с т. кип. 159—160° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 1,1186; найдено *MR* 82,78; вычислено *MR* 82,62

Найдено %: P 18,60; 18,59
$C_{10}H_{26}P_2O_4N_2S$. Вычислено %: P 18,70

Тетраметилдиамиддиизопропилмонотиопирофосфат. Получен из 16,6 *г* (0,1 *мол*) диизопропилфосфористой кислоты, 10,1 *г* (0,1 *мол*) триэтиламина, 3,2 *г* (0,1 *мол*) серы и 17,05 *г* (0,1 *мол*) хлорангидрида тетраметилдиамидфосфорной кислоты. После двух вакуумных перегонок выделено 16 *г* (выход 48% от теорет.) тетраметилдиамиддиизопропилмонотиопирофосфата с т. кип. 150—152° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4665; d_4^{20} 1,1247; найдено *MR* 81,93; вычислено *MR* 82,62

Найдено %: P 19,4; 19,1
$C_{10}H_{26}P_2O_4N_2S$. Вычислено %: P 18,70

Диметилдиэтилдиамиддипропилмонотиопирофосфат. Получен из 16,6 *г* (0,1 *мол*) дипропилфосфорной кислоты, 10,1 *г* (0,1 *мол*) триэтиламина, 3,2 *г* (0,1 *мол*) серы и 19,85 *г* (0,1 *мол*) хлорангидрида диметилдиэтилдиамидфосфорной кислоты. После двух вакуумных разгонок выделено 11,4 *г* (выход 31,7% от теорет.) диметилдиэтилдиамиддипропилмонотиопирофосфата с т. кип. 149—152° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 1,0950; найдено *MR* 91,89; вычислено *MR* 91,86

Найдено %: P 17,35; 17,25
$C_{12}H_{30}O_4N_2P_2S$. Вычислено %: P 17,22

Тетраметилдиамиддибутилмонотиопирофосфат. Получен из 19,4 *г* (0,1 *мол*) дибутилфосфористой кислоты, 10,1 *г* (0,1 *мол*) триэтиламина, 3,2 *г* (0,1 *мол*) серы и 17,05 *г* (0,1 *мол*) хлорангидрида тетраметилдиамидфосфорной кислоты. После двух разгонок из колбы Арбузова в вакууме выделено 14,2 *г* (выход 39,4% от теорет.) тетраметилдиамиддибутилмонотиопирофосфата с т. кип. 154—157° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4695; d_4^{20} 1,0883; найдено *MR* 91,45; вычислено *MR* 91,86

Найдено %: P 17,3; 17,3
$C_{12}H_{30}P_2N_2O_4S$. Вычислено %: P 17,25

Тетраметилдиамиддиизобутилмонотиопирофосфат. Получен из тех же количеств исходных веществ, что и в предыдущем опыте. После вакуум-перегонки выделено 6 *г* (выход 18,3% от теорет.) тетраметилдиамиддиизобутилмонотиопирофосфата с т. кип. 159—160° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,4650, d_4^{20} 1,0823, найдено *MR* 91,96, вычислено *MR* 91,86

Найдено %: P 17,28; 17,4
$C_{12}H_{30}N_2O_4P_2S$. Вычислено %: P 17,25

Получение тетраэтилдиамиддиалкилдитиопирофосфатов

Вначале присоединением серы к диалкилфосфористой кислоте в присутствии триэтиламина получалась диалкилтиофосфорная кислота. Затем при температуре 40° прибавлялся хлорангидрид тетраэтилдиамидофосфористой кислоты и рассчитанное количество порошкообразной серы. Реакционная смесь перемешивалась при температуре 60° в течение 8—10 *ч*. По окончании реакции добавлялся бензин. После удаления солянокислой соли триэтиламина и бензина следовала вакуумная перегонка.

Тетраэтилдиамиддиэтилдитиопирофосфат. Получен из 9,83 *г* (0,07 *мол*) диэтилфосфористой кислоты, 7,2 *г* (0,07 *мол*) триэтиламина, 4,55 *г* (0,14 *мол*) серы и 15 *г* (0,07 *мол*) хлорангидрида тетраэтилдиамид фосфористой кислоты. После перегонки из колбы Арбузова в вакууме выделено 9 *г* (выход 44,8% от теорет.) тетраэтилдиамиддиэтилдитиопирофосфата с т. кип. 153—156° (1—2 *мм*); n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 1,1097; найдено *MR* 99,63; вычислено *MR* 99,353

Найдено %: P 16,5; 16,7
$C_{12}H_{30}O_3N_2P_2S_2$. Вычислено %: P 16,5

Тетраэтилдиамиддипропилдитиопирофосфат. Получен из 12,3 *г* (0,074 *мол*) дипропилфосфористой кислоты, 7,5 *г* (0,074 *мол*) триэтиламина, 4,74 *г* (0,148 *мол*) серы и 15,6 *г* (0,074 *мол*) хлорангидрида тетраэтилдиамидфосфористой кислоты. После вакуум-перегонки из колбы Арбузова выделено 14,8 *г* (выход 49,5% от теорет.) тетраэтилдиамиддипропилдитиопирофосфата с т. кип. 167—170° (2—3 *мм*); n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,0890; найдено *MR* 108,60; вычислено *MR* 108,589

Найдено %: P 15,10; 15,10
$C_{14}H_{34}O_3N_2P_2S_2$. Вычислено %: P 15,35

Тетраэтилдиамиддиизопропилдитиопирофосфат. Получен из 7,9 *г* (0,0475 *мол*) диизопропилфосфористой кислоты, 4,8 *г* (0,0475 *мол*) триэтиламина, 3,04 *г* (0,095 *мол*) серы и 10 *г* (0,0475 *мол*) хлорангидрида тетраэтилдиамидфосфористой кислоты. После перегонки в вакууме выделено 7 *г* (выход 36,5% от теорет.) тетраэтилдиамиддиизопропилдитиопирофосфата с т. кип. 165—168° (2—3 *мм*); n_D^{20} 1,4912; d_4^{20} 1,0746; найдено *MR* 108,60; вычислено *MR* 108,58

Найдено %: P 15,30; 15,31
$C_{14}H_{34}O_3N_2P_2S_2$. Вычислено %: P 15,31

Тетраэтилдиамиддибутилдитиопирофосфат. Получен из 19,4 *г* (0,1 *мол*) дибутилфосфористой кислоты, 10,1 *г* (0,1 *мол*) триэтиламина, 6,4 *г* (0,2 *мол*) серы и 21,05 *г* (0,1 *мол*) хлорангидрида тетраэтилдиамидфосфористой кислоты. После вакуумной разгонки выделено 16 *г* (выход 37% от теорет.) тетраэтилдиамиддибутилдитиопирофосфата с т. кип. 172—175° (2 *мм*), n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,0670; найдено *MR* 118,2; вычислено *MR* 117.82

Найдено %: P 14,12; 14,05
$C_{16}H_{38}O_3N_2P_2S_2$. Вычислено %: P 14,35

Тетраэтилдиамиддиизобутилдитиопирофосфат. Получен из 9,7 *г* (0,05 *мол*) диизобутилфосфористой кислоты, 5,05 *г* (0,05 *мол*) триэтиламина, 3,2 *г* (0,1 *мол*) серы и 10,5 *г* (0,05 *мол*) хлорангидрида тетраэтилдиамидфосфористой кислоты. После перегонки в вакууме выделено 12,7 *г* (выход 58,8% от теорет.) тетраэтилдиамиддиизобутилдитиопирофосфата с т. кип. 173—177° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 1,0567; найдено *MR* 117,70; вычислено *MR* 117,82

Найдено %: P 14,4; 14,05
$C_{16}H_{38}O_3N_2P_2S_2$. Вычислено %: P 14,35

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез 9 амидоэфиров монотио- идитиопирофосфорной кислоты.
2. Дана первичная оценка токсичности полученных соединений по отношению к амбарному долгоносику.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
17.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schrader, Die Entwicklung neuer Insektizide und Gerundlage. Organischer Fluor und Phosphor — Verbindungen, Weinheim, 1951; G. Bottger, A. Zerington, J. Econ. Entomol., 1951, стр. 44, 261; А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, К. В. Никоноров, Н. И. Ризположенский и О. Н. Федорова, Труды Казанского филиала Академии наук СССР, серия химическая 2, 1 (1956).
2. К. В. Никоноров, Г. М. Винокурова и З. Г. Сперанская, Труды первой конференции по химии и применению фосфорорганических соединений, М., 1956, стр. 223.
3. Б. А. Арбузов, П. И. Алимов и др. Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1039.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

Л. И. ЗАХАРКИН

ДЕЙСТВИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА 1,1,5-ТРИХЛОРПЕНТЕН-1 И 1,1-ДИХЛОРПЕНТЕН-1

Взаимодействие азотной кислоты и галоидзамещенных олефинов протекает различно в зависимости от строения олефина и условий проведения реакции. Так, 1,2-дихлорэтилен при нагревании с концентрированной азотной кислотой образует лишь небольшое количество хлорпикрина; трихлорэтилен в подобных условиях дает в качестве главного продукта реакции дихлординитрометан и немного хлорпикрина [1]. При действии на трихлорэтилен смеси концентрированных азотной и серной кислот выделено соединение состава $C_2HCl_3N_2O_3$ не установленного строения [2]. Тетрабромэтилен при обработке дымящей азотной кислотой окисляется с высоким выходом в трибромацетилбромид [3], а тетрайодэтилен при этом образует смесь трийоднитроэтилена и 1,2-дийод-1,2-динитроэтилена [4]. Тетрахлорэтилен с дымящей азотной кислотой дает 1,1,2,2-тетрахлор-1,2-динитроэтан [3], а при действии смеси дымящей азотной кислоты и концентрированной серной кислоты окисляется в трихлорацетилхлорид [5]. Из других галоидированных олефинов действие азотной кислоты исследовано на 1,1-дихлорпропен-1 [6], β,β-дихлорстирол [7] и 1,1-дихлор-2,2-дифенилэтилен [8]. В случае 1,1-дихлорпропена-1 было найдено, что реакция с дымящей азотной кислотой приводит к смеси продуктов, содержащих NO_2-группу, однако строение их не было установлено. β,β-Дихлорстирол и 1,1-дихлор-2,2-дифенилэтилен при обработке дымящей азотной кислотой на холоду подвергаются нитрованию в бензольные кольца; при нагревании 1,1-дихлор-2,2-дифенилэтилен нитруется и окисляется в $(n\text{-}NO_2C_6H_4)_2CO$.

Нами было исследовано в процессе изучения действия различных окислителей на $CCl_2=CH$-группу отношение к концентрированной азотной кислоте (d 1,48—1,50) 1,1,5-трихлорпентена-1 и 1,1-дихлорпентена-1. Реакция азотной кислоты с указанными дихлоралкенами протекает сложно, что, по нашему мнению, должно быть связано с первоначальным окислительным действием азотной кислоты на $CCl_2=CH$-группу, приводящим к образованию карбоновых кислот и появлению в сфере реакции окислов азота и хлора, которые в свою очередь вступают во взаимодействие с исходными соединениями.

При действии азотной кислоты на 1,1,5-трихлорпентен-1 нами были выделены следующие соединения: α,δ-дихлорвалериановая кислота, 1,1,1,2,5-пентахлорпентан, 1,1,1,5-тетрахлор-2-нитропентан и 1,1,5-трихлор-1,2-динитропентан. В продуктах реакции содержится также 1,1,5-трихлор-2-нитропентен-1, который не удалось получить в чистом виде из-за трудности отделения от пентахлорпентана. Возможно, что 1,1,5-трихлор-2-нитропентен-1 является вторичным продуктом, получающимся в процессе последующей обработки продуктов реакции. Водный азотнокислотный слой после окончания реакции содержит хлор-ион. 1,1-Дихлорпентен-1 с азотной кислотой реагирует аналогичным образом, при этом были получены масляная и α-хлорвалериановые кислоты, 1,1,1,2-тетрахлорпентан, 1,1,1-трихлор-2-нитропентан и 1,1-дихлор-1,2-динитропентан. Таким

образом, взаимодействие азотной кислоты с дихлоралкенами протекает по следующей схеме:

$$RCH_2CH = CCl_2 + HNO_3 \rightarrow RCH_2COOH + RCH_2CHClCOOH +$$
$$+ RCH_2CHClCCl_3 + RCH_2CHNO_2CCl_3 + RCH_2CHNO_2CCl_2NO_2.$$

Большой интерес представляет образование при этой реакции 1,1,1-трихлор-2-нитроалканов, что, по-видимому, может быть объяснено за счет взаимодействия HCl, получающегося при окислении $CCl_2=CH$-группы, с азотной кислотой по известному уравнению $HNO_3 + 3HCl \rightleftarrows NOCl + Cl_2 + 2H_2O$. Образующийся при этом NOCl присоединяется к $CCl_2=CH$-группе, давая 1,1,1-трихлор-2-нитрозоалкан, который окисляется азотной кислотой в 1,1,1-трихлор-2-нитроалкан. Не исключена, однако, возможность, что при взаимодействии продуктов окисления $CCl_2=CH$-группы с азотной кислотой образуется также NO_2Cl, который присоединяется к дихлоралкенам, давая вышеуказанные продукты реакции. Продуктов присоединения азотной кислоты к $CCl_2=CH$-группе по типу HO ⋮ NO_2 или H ⋮ ONO_2 не было обнаружено. α-Хлорвалериановая и α,δ-дихлорвалериановая кислоты образуются, по-видимому, за счет окисления $CCl_2=CH$-группы, а не за счет гидролиза азотной кислотой CCl_3CHCl-группы, так как гидролиз этой группы [9] требует более жестких условий и применения азотной кислоты удельного веса 1,51—1,52.

Строение 1,1,1,5-тетрахлор-2-нитропентана и 1,1,1-трихлор-2-нитропентана устанавливалось следующим образом. Был проведен прямой синтез указанных соединений действием NO_2Cl на 1,1,5-трихлопентен-1 и 1,1-дихлорпентен-1 соответственно. В отличие от хлорированных этиленов (дихлорэтилена и трихлорэтилена) присоединение NO_2Cl к 1,1-дихлоралкенам сопровождается одновременно идущим присоединением хлора и N_2O_4 по двойной связи:

$$H(CH_2)_3CH = CCl_2 + ClNO_2 \rightarrow H(CH_2)_3\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}HCCl_3 + H(CH_2)_3CHCl{-}CCl_3 +$$
$$+ H(CH_2)_3\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}HCCl_2NO_2$$

Трихлорнитропентаны и тетрахлорнитропентаны, полученные при действии азотной кислоты и хлористого нитрила на соответствующие дихлорвинильные соединения, по своим свойствам оказались идентичными веществами. При восстановлении 1,1,1,5-тетрахлор-2-нитропентана хлористым оловом и соляной кислотой был получен 1,1,1,5-тетрахлор-2-аминопентан, выделенный в виде хлоргидрата. 1,1,1,5-Тетрахлор-2-аминопентан в виде свободного основания при нагревании в эфирном или бензольном растворе легко циклизуется в α-трихлорметилпирролидин.

$$Cl(CH_2)_3\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}H{-}CCl_3 \xrightarrow[HCl]{SnCl_2} Cl(CH_2)_3\underset{\displaystyle NH_2\cdot HCl}{\underset{|}{C}}H{-}CCl_3 \xrightarrow{NaOH} \begin{array}{c} CH_2{-}CH_2 \\ |\qquad\quad| \\ CH_2\quad CHCCl_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ NH \end{array}$$

Хлоргидраты, оксалаты и N-ацетильные производные α-трихлорметилпирролидина, полученного из обоих тетрахлорнитропентанов, оказались идентичными. Подобным образом трихлорнитропентаны, полученные

действием азотной кислоты и хлористого нитрила на 1,1-дихлорпентен-1 при восстановлении хлористым оловом и соляной кислотой образуют один и тот же 1,1,1-трихлор-2-аминопентан. 1,1,1,-Трихлор-2-нитропентан при обработке триэтиламином в бензольном растворе превращается в 1,1-дихлор-2-нитропентен-1. Это последнее соединение или 1,1,1-трихлор-2-нитропентан при реакции с этилатом натрия в растворе абсолютного этилового спирта и последующем разложении продукта реакции соляной кислотой образует этиловый эфир-α-нитровалериановой кислоты. В качестве промежуточного продукта получается, по-видимому, натриевое производное ортоэтилового эфира α-нитровалериановой кислоты. Этиловый эфир α-нитровалериановой кислоты был восстановлен оловом и соляной кислотой в *dl*-норвалин

$$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle NO_2}{CH}CCl_3 \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle NO_2}{C}=CCl_2 \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle NOONa}{C}-C(OC_2H_5)_3$$

(непосредственно из исходного соединения: $C_2H_5ONa,\ C_2H_5OH$)

$$\xrightarrow[H_2O]{H^+} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle NO_2}{CH}-COOC_2H_5 \xrightarrow[HCl]{Sn} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{CH}COOH$$

Строение 1,1,1,2,5-пентахлорпентана доказано превращением его в известный 1,1,2-трихлор-5-диэтиламинопентен-1 (идентифицирован в виде оксалата) при обработке диэтиламином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Действие азотной кислоты на 1,1,5-трихлорпентен-1

К 150 *г* 1,1,5-трихлопентена-1 при перемешивании постепенно прибавляли 70 *мл* азотной кислоты (*d* 1,495) таким образом, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 60°. К концу прибавления азотной кислоты начинали выделяться окислы азота. Затем смесь при перемешивании нагревали в течение часа при 75—80°, охлаждали и выливали в воду. Масло экстрагировали хлороформом. Хлороформенный экстракт промывали водой и затем разбавленным раствором соды до полного извлечения кислых продуктов реакции и сушили над хлористым кальцием.

Полученный после реакции азотнокислый раствор с азотнокислым серебром дает осадок хлористого серебра. При подкислении содового раствора соляной кислотой выделилось масло, которое экстрагировали дихлорэтаном. Получили 24,5 *г* кислых продуктов, состоящих в основном из α, δ-дихлорвалериановой кислоты с т. кип. 115—116° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4838; дает анилид с т. пл. 58—59° (из бензола + петролейный эфир). Литературные данные [10]: т. кип. 129—131° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4835; анилид с т. пл. 58—59°.

После удаления хлороформа получили 149 *г* нейтральных продуктов реакции, при перегонке в вакууме которых выделили следующие фракции: фракция I с т. кип. 85—110° (4 *мм*); вес 42,5 *г*; фракция II с т. кип. 110—120° (4 *мм*); вес 67,5 *г* и фракция III с т. кип. 120—121° (4 *мм*); вес 32 *г*.

Фракция II являлась 1,1,1,5-тетрахлор-2-нитропентаном, который после разгонки на колонке в вакууме имел следующие константы: т. кип. 105—106° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5016; d_4^{20} 1,4925; найдено *MR* 50,39; вычислено *MR* 50,38

Найдено %: C 23,32; 23,50; H 2,63; 2,62; N 5,66; 5,56; Cl 55,60; 55,74
$C_5H_7Cl_4NO_2$. Вычислено %: C 23,53; H 2,74; N 5,49 Cl 55,68

Фракция III представляла собой 1,1,5-трихлор-1,2-динитропентан, который после перегонки на колонке в вакууме имел следующие константы: т. кип. 113—114° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5035; d_4^{20} 1,5298; найдено *MR* 51,34, вычислено *MR* 51,13

Найдено %: C 22,54; 22,54; H 2,78; 2,64; N 10,36; 10,41
$C_5H_7Cl_3N_2O_4$. Вычислено %: C 22,59; H 2,63; N 10,54

1,1,5-Трихлор-1,2-динитропентан выделяет йод из водно-спиртового раствора йодистого калия, что свидетельствует о наличии CCl_2NO_2-группировки [1]. При кипячении раствора 1, 1,5-трихлор-1,2-динитропентана в смеси уксусной и соляной кислот вещество не изменилось, что говорит об отсутствии CON-связей.

Фракция I представляла собой смесь 1,1,1,2,5-пентахлорпентана и, по-видимому, 1, 1, 5-трихлор-2-нитропентена-1. При восстановлении этой фракции хлористым оловом и соляной кислотой нитросодержащие продукты превращались в другие соединения, от которых 1,1,1,2,5-пентахлорпентан легко мог быть отделен. Полученный при этом 1,1,1,2,5-тетрахлорпентан имел т. кип. 115—116° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5132; d_4^{20} 1,4802. Литературные данные [11]: т. кип. 121—122° (12 *мм*); n_D^{20} 1,5135; d_4^{20} 1,4807.

Пентахлорпентан при нагревании со спиртовым раствором диэтиламина при 100—110° в течение 6 *ч* дал 1,1,2-трихлор-5-диэтиламинопентен-1, из которого был получен оксалат с т. пл. 125—126° (из спирта + + эфир), не давший депрессии температуры плавления смешанной пробы с известным образцом [12]. При разгонке в вакууме реакционной смеси после восстановления фракции I кроме 1,1,1,2,5-пентахлорпентана была получена нижекипящая часть, которая при обработке спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина в присутствии серной кислоты дала бис-(2,4-динитрофенилгидразон) α-кето-δ-хлорвалерианового альдегида с т. пл. 203—204° (из ледяной уксусной кислоты)

Найдено %: N 22,77; 23,04
$C_{17}H_{15}ClN_8O_8$. Вычислено %: N 22,65

Образование бисгидразона можно представить следующим образом:

$$Cl(CH_2)_3CNO_2 = CCl_2 \xrightarrow[HCl]{SnCl_2} Cl(CH_2)_3COCHCl_2 \xrightarrow{2,4\text{-ДФГ}}$$

$$\xrightarrow{2,4\text{-ДФГ}} Cl(CH_2)_3\underset{\underset{N-NHC_6H_3(NO_2)_2}{\|}}{C}-CH=N-NHC_6H_3(NO_2)_2$$

2. Восстановление 1,1,1,5-тетрахлор-2-нитропентана

К раствору 75 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 120 *мл* концентрированной соляной кислоты при энергичном перемешивании прибавляли 22 *г* 1, 1, 1, 5-тетрахлор-2-нитропентана. За счет теплоты реакции температура смеси поднялась до 90°. Смесь при перемешивании нагревали при 90—95° в течение 30—40 *мин*, при этом почти все масло растворилось и выпадал кристаллический осадок. Соляную кислоту отогнали в вакууме; твердый остаток растворили в воде и при сильном охлаждении осторожно подщелачивали концентрированным раствором едкого натра до полного растворения выпавшего вначале гидрата окиси олова. Амин экстрагировали эфиром. Эфирный раствор

сушили над поташом. После удаления большей части эфира на водяной бане к остатку добавили бензол и кипятили с обратным холодильником в течение некоторого времени, при этом постепенно выпадал кристаллический осадок, который представлял собой хлоргидрат α-трихлорметилпирролидина с т. пл. 179—180° (из спирта + эфир)

Найдено %: N 6,19; 6,10
$C_5H_9Cl_4N$. Вычислено %: N 6,22

Если эфирный раствор амина не обрабатывали вышеуказанным способом, а промывали разбавленной соляной кислотой и солянокислый раствор упаривали в вакууме, то получали в основном хлоргидрат 1, 1, 1, 5-тетрахлор-2-аминопентана с т. пл. 162—163° (из соляной кислоты)

Найдено %: N 5,68; 5,75
$C_5H_{10}Cl_5N$. Вычислено %: N 5,35

При подщелачивании водного раствора хлоргидрата α-трихлорметилпирролидина получали α-трихлорметилпирролидин: выход 10,5 *г*; т. кип. 64,5—65° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5162; d_4^{20} 1,3870; найдено *MR* 41,06; вычислено *MR* 41,29

Найдено %: С 31,90; 31,79; Н 4,16; 4,20; Cl 56,31; 56,65
$C_5H_8Cl_3N$. Вычислено %: С 31,83; Н 4,23; Cl 56,49

α-Трихлорметилпирролидин перегоняется в вакууме без разложения и при хранении не изменяется.

При действии на эфирный раствор α-трихлорметилпирролидина щавелевой кислоты получили оксалат с т. пл. 145—146° (из спирта + эфир)

Найдено %: N 5,03; 4,92
$C_2H_{10}Cl_3NO_4$. Вычислено %: N 5,02;

При нагревании α-трихлорметилпирролидина с избытком уксусного ангидрида на водяной бане получили *N*-ацетильное производное с т. пл. 71—72° (из эфира + петролейный эфир)

Найдено %: N 6,08; 6,00
$C_7H_{10}Cl_3NO$. Вычислено %: 6,07

Трихлорметильная группа N-ацетил-α-трихлорметилпирролидина не подвергалась гидролизу при нагревании с концентрированной серной кислотой при 150—155°. При более высокой температуре наступало осмоление. Хлоргидрат, оксалат и N-ацетильное производное α-трихлорметилпирролидина не показывали депрессии температуры плавления смешанной пробы с соответствующими производными трихлорметилпирролидина, полученного при восстановлении тетрахлорнитропентана, образовавшегося при реакции 1,1,5-трихлорпентена-1 с хлористым нитрилом (см. ниже, опыт № 6).

3. Действие азотной кислоты на 1,1-дихлорпентен-1

К 50 *г* 1,1-дихлорпентена-1 [13] при энергичном перемешивании при 60° прибавили по каплям 50 *г* азотной кислоты (*d* 1,495). Затем смесь нагревали при 80—85° в течение 30 *мин*, охлаждали и выливали в воду. Выделившееся масло экстрагировали хлороформом. Хлороформенный экстракт промыли водой, раствором соды и сушили над хлористым кальцием. При подкислении содового раствора выделилось масло, которое экстрагировали эфиром. Получили 8,4 *г* кислых продуктов реакции, разгонка которых в вакууме дала 2,1 *г* масляной кислоты с т. кип. 59—60° (20 *мм*); n_D^{20} 1,3975; анилид с т. пл. 95—96° не показывает депрессии температуры плавления смешанной пробы с известным образцом анилида масляной кислоты, и 5,2 *г* α-хлорвалериановой кислоты с т. кип. 104—105° (10 *мм*);

n_D^{20} 1,4402; d_4^{20} 1,1372; анилид с т. пл. 63—64°. Литературные данные [10]: т. кип. 93—94° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4442; анилид с т. пл. 63—64°. Из хлороформенного раствора при перегонке в вакууме выделили три фракции:

Фр. I, т. кип. 69—75° (80 *мм*); 14,1 *г*, фр. II, т. кип. 75—90° (8 *мм*), 24,1 *г* и фр. III, т. кип. 95—110° (8 *мм*); 11,6 *г*

Фракция I содержала 1,1,1,2,-тетрахлорпентан, который выделили в чистом виде [т. кип. 68—69° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4811; d_4^{20} 1,3335, литературные данные [11]: т. кип. 72—73° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4825; d_4^{20} 1,3339] после обработки этой фракции хлористым оловом и соляной кислотой для удаления азотсодержащих примесей. Из фракции II после перегонки на колонке в вакууме выделили 1, 1, 1-трихлор-2-нитропентан с т. кип. 86—87° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 1,3680; найдено *MR* 45,46; вычислено *MR* 45,51.

Найдено %: C 27,27; 27,18; H 3,53; 3,39; N 6,32; 6,46
$C_5H_8Cl_3NO_2$. Вычислено %: C 27,27; H 3,63; N 6,36

Фракция III представляла собой 1,1-дихлор-1,2-динитропентан с т. кип. 104—105° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4757; d_4^{20} 1,4001; найдено *MR* 46,31; вычислено *MR* 46,26.

Найдено %: C 26,44; 26,59; H 3,65; 3,80; N 12,98; 12,72; Cl 31,44; 31,60
$C_5H_8Cl_2N_2O_4$. Вычислено %: C 26,01; H 3,46; N 12,12; Cl 30,73

1,1-Дихлор-1,2-динитропентан выделяет йод из водно-спиртового раствора йодистого калия и не гидролизуется при кипячении со смесью соляной и уксусной кислот.

4. Восстановление 1,1,1-трихлор-2-нитропентана

22 *г* 1,1,1-трихлор-2-нитропентана восстанавливали раствором 75 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 120 *мм* соляной кислоты аналогично восстановлению 1, 1, 1,5-тетрахлор-2-нитропентана. Получили 9,1 *г* 1,1,1-трихлор-2-аминопентана с т. кип. 72—73° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4816; d_4^{20} 1,2510; найдено *MR* 43,38, вычислено *MR* 43,31

Найдено %: C 31,39; 31,21; H 5,25; 5,32; N 7,17; 7,22
$C_5H_{10}Cl_3N$. Вычислено %: C 31,49; H 5,23; N 7.34

Действием щавелевой кислоты на эфирный раствор трихлораминопентана получили оксалат с т. пл. 136—137° (из спирта + эфир)

Найдено %: N 4,98; 4,97
$C_7H_{12}Cl_3O_4N$. Вычислено %: N 5,25

5. Действие NO_2Cl на 1,1,5-трихлорпентен-1

В 175 *г* 1, 1, 5-трихлорпентена-1 и 1 *г* безводного хлорного железа при температуре —2° —0° при перемешивании пропускали ток хлористого нитрила до насыщения. Присоединение NO_2Cl протекало легко, требовалось постоянное охлаждение, чтобы удержать температуру в указанном интервале. После окончания реакции прекращали охлаждение и температуру постепенно доводили до комнатной. Выделялось значительное количество окислов азота. Реакционную массу разбавляли хлороформом, промывали дважды водой и раствором соды. При подкислении содового раствора масло не выделялось, что указывает на отсутствие кислых продуктов реакции. Хлороформенный раствор сушили над хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток разгоняли в вакууме. Получено 53 *г* 1, 1, 1, 2, 5-пентахлорпентана с т. кип. 115—116° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5135; d_4^{20} 1,4807 (при обработке пентахлорпентана диэтиламином, как указы-

валось выше, получили 1, 1, 5-трихлор-5-диэтиламинопентен-1, оксалат которого имел т. пл. 125—126° и не давал депрессии температуры плавления смешанной пробы с известным образцом); 115 *г* 1, 1, 1, 5-тетрахлор-2-нитропентана с т. кип. 105—106° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5016; d_4^{20} 1,4929; найдено *MR* 50,37; вычислено *MR* 50,38; и 20 *г* 1, 1, 5-трихлор-1,2-динитропентана с т. кип. 113—114° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5035; d_4^{20} 1,5268.

Полученный тетрахлорнитропентан при восстановлении хлористым оловом и соляной кислотой, как описано выше, дал α-трихлорметилпирролидин с т. кип. 66—67° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5160; d_4^{20} 1,3862. Из этого α-трихлорпирролидина получили хлоргидрат с т. пл. 179—180°, оксалат с т. пл. 145—146° и *N*-ацетильное производное с т. пл. 71—72°, которые не показывали депрессии температуры плавления смешанной пробы с соответствующими образцами хлоргидрата, оксалата и *N*-ацетильного производного α-трихлорметилпирролидина, полученного в опыте № 2. При смешении эквимолекулярных количеств 1, 1, 5-трихлорпентена-1 и хлористого нитрила при —40° через некоторое время началась бурная реакция, имевшая взрывной характер.

6. Действие NO_2Cl на 1,1-дихлорпентен-1

Реакцию проводили аналогично 1, 1, 5-трихлорпентену-1. Из 100 *г* 1, 1-дихлорпентена-1 получили 32 *г* 1, 1, 1, 2-тетрахлорпентана с т. кип. 68—69° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4810; d_4^{20} 1,3338; 62,6 *г* 1, 1, 1-трихлор-2-нитропентана с т. кип. 84—85° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 1,3655 и 10,3 *г* 1, 1-дихлор-1, 2-динитропентана с т. кип. 72—73° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4754; d_4^{20} 1,3995. Восстановление 1, 1, 1-трихлор-2-нитропентана, полученного при этой реакции действием хлористого олова и соляной кислоты, привело к 1,1,1-трихлор-2-аминопентану с т. кип. 70—71° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4818; d_4^{20} 1,2498, оксалат которого имел т. пл. 136—137° (из спирта + эфир) и не показывал депрессии температуры плавления смешанной пробы с образцом оксалата трихлораминопентана, полученного в опыте № 4.

7. 1,1-Дихлор-2-нитропентен-1

К раствору 22 *г* 1, 1, 1-трихлор-2-нитропентана в 50 *мл* бензола при перемешивании постепенно прибавили 15 *г* триэтиламина. Реакция проходила с разогреванием. Смесь перемешивали при 50—60° в течение часа, охладили и промыли разбавленной соляной кислотой. Бензольный раствор отфильтровали от смолы и сушили над хлористым кальцием. При перегонке в вакууме получили 14,5 *г* 1, 1-дихлор-2-нитропентена-1 с т. кип. 67,5—69,5° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4807; d_4^{20} 1,2935

Найдено %: C 32,89; 32,80; H 3,90; 3,95; N 7,78; 7,68
$C_5H_7Cl_2NO_2$. Вычислено %: C 32,60; H 3,80; N 7,60

8. Этиловый эфир α-нитровалериановой кислоты

К раствору 6 *г* натрия в 80 *мл* абсолютного этилового спирта постепенно прибавили 13,1 *г* 1, 1-дихлор-2-нитропентена-1 при охлаждении ледяной водой. Реакционную смесь кипятили 3 *ч*, затем спирт отгоняли в вакууме. При растирании остатка с водой получили кристаллическую натриевую соль ортоэтилового эфира α-нитровалериановой кислоты с т. пл. 150—151° (с разложением, из воды)

Найдено %: C 48,56; 48,44; H 8,13; 8,08
$C_{11}H_{22}NO_5Na$. Вычислено %: C 48,70; H 8,12

При разложении Na-соли разбавленной соляной кислотой выделилось масло, которое экстрагировали эфиром. Эфирный раствор сушили над сернокислым натрием. При перегонке в вакууме получили 9,2 *г* этилового эфира α-нитровалериановой кислоты с т. кип. 89—90° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4268; d_4^{20} 1,0686; найдено *MR* 42,03; вычислено *MR* 41,80.

Найдено %:	C 47,80; 47,85;	H 7,51; 7,49;	N 8,18; 8,24
$C_7H_{13}NO_4$. Вычислено %:	C 48,00;	H 7,42;	N 8,00

Подобным образом при обработке этилатом натрия в спиртовом растворе 1,1,1-трихлор-2-нитропентана также получили этиловый эфир α-нитровалериановой кислоты.

9. α-Аминовалериановая кислота

К 20 *г* олова и 120 *мл* соляной кислоты прибавили при перемешивании 6 *г* этилового эфира α-нитровалериановой кислоты. Восстановление протекало с саморазогреванием. Смесь перемешивали при кипячении в течение 3 *ч*. Прозрачный раствор сливали с непрореагировавшего олова и упаривали в вакууме. Остаток растворяли в воде и олово осаждали сероводородом. Раствор опять упаривали в вакууме, к остатку добавляли небольшое количество разбавленного раствора аммиака до щелочной реакции на лакмус. Избыток аммиака удаляли в вакууме. Свободную α-аминовалериановую кислоту (*dl*-норвалин) выделяли при помощи катионита СДВ, как описано [14]: получили 2,4 *г*. После перекристаллизации из воды не показывала депрессии температуры плавления смешанной пробы с известным образцом α-аминовалериановой кислоты. При нагревании с карбонатом меди образует медную соль.

ВЫВОДЫ

1. При действии азотной кислоты на 1, 1-дихлорпентен-1 получены масляная и α-хлорвалериановая кислоты, 1, 1, 1, 2-тетрахлорпентан, 1,1,1-трихлор-2-нитропентан и 1,1-дихлор-1,2-динитропентан. Аналогично протекает реакция с 1,1,5-трихлорпентеном-1.

2. Хлористый нитрил присоединяется к 1, 1-дихлорпентену-1 с образованием 1, 1, 1-трихлор-2-нитропентана (главный продукт реакции), 1, 1, 1, 2-тетрахлорпентана и 1, 1-дихлор-1, 2-динитропентана. Аналогично протекает реакция с 1, 1, 5-трихлорпентеном-1.

3. 1, 1, 1-Трихлор-2-нитропентан превращен в этиловый эфир α-нитровалериановой кислоты, восстановлением которого получена α-аминовалериановая кислота.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
13.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Burrows, L. Hunter, J. Chem. Soc., 1932, 1357.
2. M. J. Böseken, Rec. trav. chim. 32, 17 (1913).
3. J. W. Nef, Ann. 308, 324 (1899).
4. H. Biltz, Ber. 35, 1528 (1902).
5. H. Biltz, Ber. 35, 1533 (1902).
6. A. Pinner., Ann. 179, 21 (1875).
7. A. Dinesmann, C. r. 141, 202 (1905).
8. K. Lange, A. Zufall, Ann. 271, 1 (1892).
9. Р. Х. Фрейдлина и Е. И. Васильева, ДАН 100, 85 (1955).
10. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина. ДАН 103, 1029 (1955).
11. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, ДАН 96, 87 (1954).
12. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1009.
13. А. Н. Несмеянов и Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 988.
14. Е. И. Васильева и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 177.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 9

С. Н. УШАКОВ и Л. Б. ТРУХМАНОВА

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА И СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 2. О «ПРЕДЕЛЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ» И О СКОРОСТЯХ РЕАКЦИИ ПРИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА СО СЛОЖНЫМИ ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

В 1945 г. Медведев, Абкин и Гиндин [1], изучая совместную полимеризацию бутадиена и цианидов [2], обнаружили явление «предела полимеризации». Это явление заключается в том, что процесс полимеризации прекращается, несмотря на наличие в системе одного из мономеров, после того как второй компонент полностью израсходован. Полимеризация прекращается независимо от того, израсходован ли легко полимеризующийся (винилцианид) или трудно полимеризующийся (бутадиен) компонент. Следствием явления «пределов» полимеризации является то, что в зависимости от состава исходной смеси полимеризация может быть доведена только до определенного процента превращения (для указанной системы $r_1 = 0{,}33$ и $r_2 = 25$).

Гиндин, Абкин и Медведев [3], преобразуя дифференциальное уравнение вида (1)

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2}\frac{r_1M_1 + M_2}{M_1 + r_2M_2}, \tag{1}$$

вывели оригинальное уравнение для нахождения «предела» сополимеризации; они исходили из случая, когда $r_1 = \alpha = 0$, т. е. когда компонент A отдельно не полимеризуется, а сополимеризуется совместно с компонентом B. Возможно достигнуть такого состояния, когда компонент B полностью израсходуется и в системе останется лишь компонент A в количестве M^{-1}; реакция при этом останавливается

$$\lim_{B\to 0} A = M^{-1} \tag{2}$$

Предел сополимеризации L, выраженный в молярных долях от исходной смеси, может быть рассчитан из уравнения

$$L = \frac{A_0 + B_0 - M^{-1}}{A_0 + B_0}, \tag{3}$$

где $M = \frac{Z_0^{m_1}}{B_0}\left(Z_0 - \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\right)^{m_2}$; M — константа интегрирования;

$$Z_0 = \frac{A_0}{B_0};\ m_1 = \frac{\beta}{1-\beta};\ m_2 = \frac{1-\alpha\beta}{(1-\beta)(\alpha-1)}.$$

α и β — константы сополимеризации.

Следует указать, что уравнения (2) и (3) справедливы только при $Z_0 = \frac{A_0}{B^0} > \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}$, так как в противном случае константа M является

мнимой величиной. Это уравнение объясняет и те случаи, когда $\alpha \neq 0$, но является малой величиной. В ходе реакции концентрация компонента B становится чрезвычайно малой величиной, в то время как концентрация компонента A еще велика.

В литературе описано также значительное число бинарных систем, характерной особенностью которых является то, что скорость совместной полимеризации соответствующих мономеров всегда ниже скоростей их раздельной полимеризации. Особенно наглядным примером такой системы является система стирол-винилацетат [4]. В случае добавления небольших количеств наиболее активного мономера (стирола) к неактивному (винилацетату) при небольших концентрациях перекиси бензоила, полимеризацию удается довести лишь до незначительной глубины, даже при длительном времени полимеризации. Описано также [5] ингибирующее действие акрилонитрила, метакрилонитрила, метакриламида, акриламида и этилметакрилата на полимеризацию винилацетата в эмульсии и в растворе этилендихлорида.

Ингибирующее действие винилкарбазола на полимеризацию винилформиата, винилацетата, винилпропионата и винилбутирата наблюдали Ушаков и Николаев [6]. В этих системах даже незначительное содержание винилкарбазола (1%) приводит к резкому снижению скорости полимеризации. Абкин [7] очень тщательно изучал такой ингибирующий эффект на системах: хлористый винил — хлористый винилиден, хлористый винил — бутадиен-1,3 и стирол-винилацетат. У всех этих систем, в зоне малых относительных количеств более реакционноспособного мономера, имеет место существенное ингибирование полимеризации. Нами предел полимеризации изучался для систем: хлоропрен, с одной стороны, и винилформиат, винилацетат, винилпропионат и винилбутират — с другой. Свойства примененных исходных продуктов и константы сополимеризации хлоропрена с указанными сложными виниловыми эфирами приведены в предыдущем сообщении [8].

Таблица 1

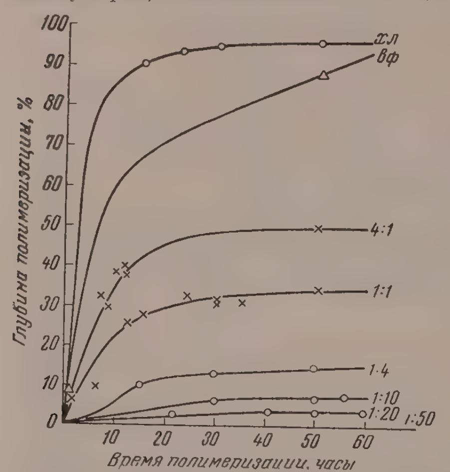
Зависимость глубины сополимеризации хлоропрена и винилформиата от продолжительности реакции при различных составах исходной смеси

(температура 65°, 0,2% перекиси бензоила)

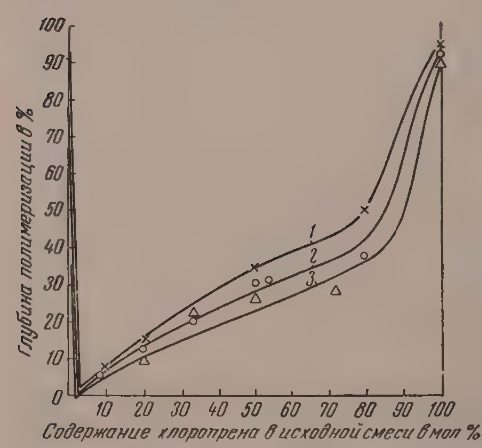
Молярное исходное соотношение хлоропрен / винилформиат	Содержание хлоропрена в исходной смеси в мол. %	Время полимеризации в часах	Глубина полимеризации в %
Хлоропрен	100	15	90,52
		30	94,57
		50	95,78
4 : 1	80	1	8,29
		3	14,05
		4,5	15,84
		7	31,98
		8,5	28,75
		10	37,29
		11,5	38,59
		12	37,15
		30	37,7
		50	49,5
		50	49,4
1 : 1	50	1	5,43
		6	8,62
		12	24,9
		15	26,6
		24	32,2
		30	31,1
		30	30,05
		35	30,29
		50	34,3
1 : 4	20	4	1,34
		15	9,67
		30	12,77
		50	14,5
1 : 10	9	20	2,24
		30	6,22
		50	6,97
		56	7,77
1 : 20	4,8	41	3,74
		50	3,25
		60	3,73
1 : 50	1,9	50	0,1
Винилформиат	0	15	69,42
		20	74,21
		50	88,25

1. О «пределе» и скорости сополимеризации системы хлоропрен—винилформиат

При изучении совместной полимеризации хлоропрена со сложными виниловыми эфирами (винилформиат, винилацетат, винилпропионат, винилбутират) наблюдалось, что в принятых условиях (температура +65° 0,2% перекиси бензоила) для всех исходных соотношений компонентов при избытке эфира в исходной смеси, после достижения определенной конверсии, всегда постоянной для данного исходного соотношения мономеров, глубина полимеризации почти не увеличивается с увеличением длительности сополимеризации. Увеличение продолжительности сополимеризации для опытов с избытком винилформиата в исходной смеси вызывает лишь образование нерастворимых «сшитых» продуктов. Наиболее подробно это явление предела сополимеризации было изучено нами для системы хлоропренвинилформиат. Пределы сополимеризации, наблюдаемые при различных составах исходной смеси этой системы, приведены в табл. 1.



Фиг. 1. Зависимость глубины сополимеризации хлоропрена и винилформиата от продолжительности реакции для различных составов исходной смеси (65°, 0,2% перекиси бензоила).



Фиг. 2. Зависимость глубины сополимеризации хлоропрена и винилформиата от состава исходной смеси при различной продолжительности реакции (65°, 0,2% перекиси бензоила): *1*—50 *ч*; *2*—30 *ч*; *3*—15 *ч*

В табл. 1 и на фиг. 1 приведена зависимость глубины сополимеризации хлоропрена и винилформиата от продолжительности реакции для различных составов исходной смеси и пределы сополимеризации, имеющие место при избытке в ней винилформиата.

Из табл. 1 и фиг. 1 видно, что при уменьшении содержания хлоропрена в исходной смеси происходит снижение наблюдаемого предела сополимеризации. Минимальный предел сополимеризации наблюдался при содержании ~2% молярных хлоропрена в исходной смеси (исходное молярное соотношение $\frac{\text{хлоропрен}}{\text{винилформиат}} = 1:50$). В этом случае за 50 *ч* сополимеризациивыход сополимера составил лишь 0,1%. Если на той же фиг. 1 сравнить общие скорости сополимеризации для различных составов исходной смеси в начальный момент, то видно, что они очень сильно зависят от состава исходной смеси. Чистый хлоропрен и чистый винилформиат полимеризуются с близкими, достаточно высокими скоростями. Скорости же совместной полимеризации при всех исходных соотношениях компонентов оказались значительно ниже скоростей их

раздельной полимеризации. Имеющиеся данные можно еще для наглядности представить в виде зависимости глубины сополимеризации, измеренной за определенное время, от состава исходной смеси. Эта зависимость за 15, 30 и 50 *ч* приведена в табл. 2 и изображена на фиг. 2 кривыми. Из фиг. 2 видно, что уже небольшое добавление хлоропрена к винилформиату очень сильно замедляет полимеризацию эфира, в то время как добавление небольших количеств эфира влияет на полимеризацию хлоропрена лишь незначительно. Максимальное замедление сополимеризации происходит при содержании до 2% молярных хлоропрена в исходной смеси. При увеличении содержания хлоропрена в исходной смеси общая скорость сополимеризации постепенно увеличивается.

Таблица 2

Влияние состава исходной смеси на выход сополимеров хлоропрена и винилформиата

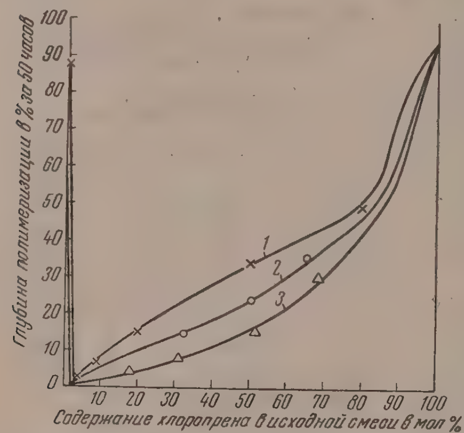
(температура 65°, 0,2% перекиси бензоила)

Исходное соотношение хлоропрен / винилформиат	Мол. % хлоропрена в исходной смеси	Время полимеризации в часах	Глубина полимеризации в %
4 : 1	80		37,15
	79,8		38,59
2 : 1	66	12	40,5
1 : 1	50,4		24,9
Хлоропрен	100		90,52
2,5 : 1	71,4	15	28,1
1 : 1	50		26,65
1 : 2	33,4		22,3
1 : 4	20		9,67
Винилформиат	0		69,42
Хлоропрен	100		94,57
4 : 1	80		37,7
1,15 : 1	53,5		31,1
1 : 1	50		30,05
1 : 2	33,7		20,69
1 : 4	19,8	30	12,77
1 : 10	8,57		6,22
Винилформиат	0		74,21
Хлоропрен	100		95,78
4 : 1	80		49,5
	80		49,4
1 : 1	50		34,3
1 : 4	20	50	14,5
1 : 10	9,2		6,97
1 : 20	4,6		3,25
1 : 50	2,0		0,1
Винилформиат	0		88,25

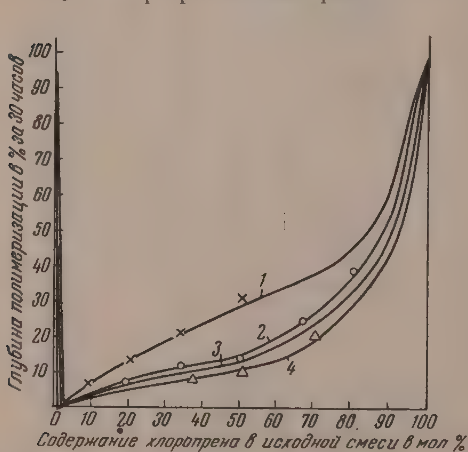
В литературе описано достаточное число таких пар мономеров, у которых скорость совместной полимеризации значительно ниже скоростей раздельной полимеризации. Такое поведение изученной нами системы хлоропрен-винилформиат, как и прочих аналогичных систем, можно объяснить, исходя из различной реакционноспособности мономеров и соответствующих им свободных радикалов. Известно, что реакционноспособность молекул тем больше, а радикалов тем меньше, чем больше в них эффект сопряжения. Вследствие эффекта сопряжения мономер хлоропрена (M_2) значительно реакционноспособнее мономера винилформиата (M_1), а у соответствующих им радикалов соотношение активностей обратно: радикал винилформиата оказывается значительно реакционноспособнее радикала хлоропрена. При избытке винилформиата в исходной смеси хлоропрен (M_2) действует как замедлитель сополимеризации, так как он склонен реагировать с образующимися растущими радикалами обоих типов; при этом получается относительно стабильный неактивный полимерный радикал, оканчивающийся звеном хлоропрена ($M_2^{\cdot}$). Этот полимерный радикал обладает малой склонностью к взаимодействию с неактивным мономером винилформиата (M_1), преобладающим в тот момент в реакционной смеси. В результате скорость сополимеризации значительно снижается. Когда концентрация мономера хлоропрена (M_2) возрастает, то влияние замедления постепенно уменьшается, так как образующиеся, в основном неактивные, полимерные радикалы, оканчивающиеся звеном хлоропрена, уже способны реагировать и с мономером хлоропрена, имеющимся в большем количестве.

2. Влияние состава исходной смеси на выход сополимера при совместной полимеризации хлоропрена с винилацетатом, винилпропионатом и винилбутиратом

Зависимость между составом исходной смеси и глубиной сополимеризации, измеренной за 30 и 50 *ч*, была определена также для систем хлоропренвинилацетат, хлоропрен — винилпропионат и хлоропрен — винилбутират и представлена в табл. 3, 4, 5 и на фиг. 3 и 4.



Фиг. 3. Зависимость глубины сополимеризации от состава исходной смеси и вида II компонента системы: *1* — хлоропрен—винилформиат; *2* — хлоропрен — винилацетат; *3* — хлоропрен — винилпропионат



Фиг. 4. Зависимость глубины сополимеризации от состава исходной смеси и вида II компонента смеси: *1* — хлоропрен — винилформиат; *2* — хлоропрен — винилацетат; *3*—хлоропрен—винилпропионат; *4* — хлоропрен — винилбутират

Из фиг. 3 и 4 видно, что в этих системах, так же как и при сополимеризации хлоропрена с винилформиатом, уже небольшое добавление хлоропрена к эфиру очень сильно замедляет полимеризацию эфира, в то время как добавление небольших количеств эфира влияет на полимеризацию хлоропрена лишь незначительно.

Из сравнения полученных кривых для каждой пары мономеров видно, что «предел сополимеризации» уменьшается в гомологическом ряду сложных виниловых эфиров с увеличением молекулярного веса кислотного остатка эфира, что соответствует также снижению активности эфиров при их раздельной полимеризации. Это уменьшение предела сополимеризации, а следовательно, и уменьшение общей скорости совместной полимеризации, с увеличением молекулярного веса кислотного остатка эфира, повидимому, можно объяснить пространственными затруднениями.

3. Влияние количества инициатора и продолжительности реакции на величину «предела» сополимеризации

При значительном увеличении количества примененного инициатора оказывается возможным несколько увеличить «пределы сополимеризации» по сравнению с пределами, наблюдаемыми в принятых условиях (0,2% перекиси бензоила). Данные об этом для системы хлоропрен—винилацетат представлены в табл. 6 и на фиг. 5. При значительном увеличении количества инициатора одновременно с увеличением величины «предела» сополимеризации происходит и его сокращение по времени. Из кривой 3 фиг. 5 видно, что через 190—200 *ч* сополимеризации для исходного

Таблица 3

Влияние состава исходной смеси на выход сополимера хлоропрена и винилацетата

(температура 65°, 0,2% перекиси бензоила)

Исходное молярное соотношение хлоропрен / винилацетат	Содержание хлоропрена в исходной смеси в мол. %	Время сополимеризации в часах	Глубина сополимеризации в %
Хлоропрен	100	30	94,57
1,95 : 1	66,45		24,23
1,02 : 1	50,66		14,13
1 : 1,93	33,81		11,65
1 : 4,02	19,92		7,0
Винилацетат	0		59,77
Хлоропрен	100	50	95,78
1,95 : 1	66,11		36,32
1,05 : 1	51,37		24,57
1 : 2,02	33,11		15,11
Винилацетат	0		69,32

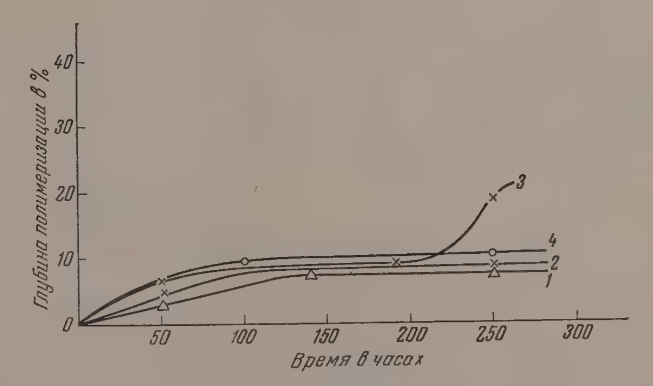
Таблица 4

Влияние состава исходной смеси на выход сополимера хлоропрена и винилпропионата

(температура 65°, 0,2% перекиси бензоила)

Исходное молярное соотношение хлоропрен / винилпропионат	Содержание хлоропрена в исходной смеси в мол. %	Время сополимеризации в часах	Глубина сополимеризации в %
Хлоропрен	100	30	94,57
2 : 1	66,67		21,85
1 : 2,39	29,48		7,52
Хлоропрен	100	50	95,78
2,16 : 1	68,39		30,69
1,07 : 1	51,85		15,56
1 : 2,23	30,91		8,8
1 : 4,5	18,19		5,6
Винилпропионат	0		60,6

молярного соотношения $\frac{\text{хлоропрен}}{\text{винилацетат}} = 1:10$ при применении 1% перекиси бензоила происходит резкое, скачкообразное увеличение выхода полимера после наблюдавшегося в течение 100—150 *ч* «предела» сополимеризации. Объясняется это тем, что с течением процесса полимеризации



Фиг. 5. Зависимость глубины полимеризации от времени полимеризации и от количества инициатора (65°). Система хлоропрен — винилацетат. Исходное молярное соотношение хп : ва=1:10. *1* — 0,2% перекиси бензоила; *2*—0,5% перекиси бензоила; *3* — 1% перекиси бензоила. Система хлоропрен—винилформиат. Исходное молярное соотношение: хп : вф= =1 : 10. *4*—1% перекиси бензоила

происходит постепенное обеднение реакционной мономерной смеси наиболее активным мономером — хлоропреном, так что реакционная смесь все более приближается к той «критической» концентрации хлоропрена, при

которой наблюдается явление «предела сополимеризации». Поскольку оба типа существующих полимерных радикалов предпочитают реагировать с хлоропреном, а концентрация его в этот момент очень мала, дальнейшая реакция сополимеризации, в принятых условиях опыта, происходит крайне медленно, с экспериментально не обнаруживаемыми скоростями.

Таблица 5

Влияние состава исходной смеси на выход сополимера хлоропрена и винилбутирата

(температура 65°, 0,2% перекиси бензоила)

Исходное молярное соотношение хлоропрен / винилбутират	Содержание хлоропрена в исходной смеси в мол. %	Время сополимеризации в часах	Глубина сополимеризации в %
Хлоропрен	100		94,57
2,26 : 1	69,37		20,14
1 : 1	50,18	50	9,47
1 : 1,72	36,74		8,68
Винилбутират	0		52,6

Наконец, после того как в реакционной смеси совсем не остается хлоропрена, растущие полимерные радикалы могут реагировать уже только с мономером винилацетата и происходит образование чистого поливинилацетата, что на графике должно выразиться резким скачком. Но, когда концентрация инициатора мала, этот период, в течение которого весь оставшийся мономер хлоропрена должен войти в реакцию сополимеризации, затягивается на весьма долгое время, а поэтому не может быть виден на нашем графике. Кроме того, может иметь место и уничтожение растущих полимерных радикалов в результате реакций обрыва цепи. При увеличении концентрации инициатора, когда число образовавшихся растущих полимерных радикалов оказывается значительно большим, вероятность взаимодействия с ним мономера хлоропрена тоже значительно воз-

Таблица 6

Зависимость глубины сополимеризации от времени сополимеризации и от количества инициатора

(температура 65°)

Исходное молярное соотношение хлоропрен / эфир	Количество перекиси бензоила в %	Время сополимеризации в часах	Выход сополимера в %	
		50	2,9	
	0,2	140	7,5	Система хлоропрен—винилацетат
		250	7,2	
1 : 10		50	4,4	
	0,5	250	8,7	
		50	6,8	
	1	190	8,9	
		250	18,7	
		36	8,19	
1 : 10	1	100	9,55	Система хлоропрен — винилформиат
		250	10,86	

растает, и оказывается возможным значительно сократить этот наблюдаемый период «предела» сополимеризации и вызвать образование чистого полимера сложного винилового эфира. На фиг. 5 это явление изображается кривой *3*.

ВЫВОДЫ

1. Изучено явление «предела сополимеризации» в ряду сложных виниловых эфиров и хлоропрена, сильно зависящее от состава исходной смеси мономеров.

2. Найдено, что «предел сополимеризации» уменьшается в гомологическом ряду с увеличением молекулярного веса кислотного остатка эфира.

3. Установлено, что увеличение количества инициатора, введенного в реакцию, позволяет несколько увеличить наблюдаемые пределы сополимеризации.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
24.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Медведев, А. Д. Абкин и Л. М. Гиндин, Труды III конференции по высокомолекулярным соединениям., Изд. АН СССР. М., 1948, стр. 23.
2. С. С. Медведев, А. Д. Абкин и Л. М. Гиндин, ЖФХ 11, 1269 (1947).
3. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, ДАН 56, 177 (1947).
4. F. R. Mayo, Ch. Walling, F. M. Lewis, W. F. Hulse, J. Am. Chem. Soc. 70, 1523 (1948).
5. W. R. Con, H. T. Neher, J. Pol. Sci. 5, 535 (1950).
6. С. Н. Ушаков и А. Ф. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 83,
7. А. Д. Абкин, С. С. Каменская, С. С. Медведев, ДАН 88, 259 (1953); А. Д. Абкин, Докторская дисс., Физ.-хим. ин-т им. Карпова, 1951.
8. С. Н. Ушаков и Л. Б. Трухманова, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 980.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. А. ЩЕГОЛЕВА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 19. СИНТЕЗ АЛКИЛБОРДИХЛОРИДОВ

Алкилбордихлориды представляют собой мало изученный класс органических соединений бора, насчитывающий всего только два представителя. Один из них — метилбордихлорид — был получен из хлористого бора и диметилцинка; он идентифицировался по упругости пара и анализу не подвергался [1, 2]. Второе соединение — н. бутилбордихлорид — было приготовлено действием хлористого водорода на трибутилбор [3]. Недавно появилось краткое указание [4] о возможности получения н. бутилбордихлорида действием хлористого бора на ангидрид н. бутилборной кислоты аналогично синтезу алкилбордифторидов из фтористого бора и ангидридов алкилборных кислот [4, 5].

Мы нашли, что алкилбордихлориды можно легко получать из эфиров алкилборных кислот действием на них двух эквивалентов пятихлористого фосфора. Эта реакция, протекающая согласно нижеследующему уравнению

$$AlkB(OAlk')_2 + 2PCl_5 = AlkBCl_2 + 2Alk'Cl + 2POCl_3,$$

является дальнейшим развитием метода синтеза хлорпроизводных борорганических соединений из эфиров борорганических кислот и пятихлористого фосфора [6, 7], позволяющего, в частности, получать хлорэфиры типа $AlkB\langle^{Cl}_{OAlk'}$ действием одного эквивалента пятихлористого фосфора на эфиры алкилборных кислот [8].

Необходимые для исследования эфиры этил-, н. пропил- и изопропилборной кислот готовились этерификацией соответствующих кислот, полученных действием реактивов Гриньяра на триметилборат. Первоначально исходными веществами служили н. бутиловые эфиры, но опыт показал, что они мало пригодны для получения пропилбордихлоридов, так как образующийся при реакции хлористый н. бутил близок к ним по температуре кипения. Тогда бутиловые эфиры алкилборных кислот были превращены переэтерификацией в н. гексиловые и дальнейшая работа велась уже с ними.

При действии пятихлористого фосфора на н. гексиловые эфиры алкилборных кислот замещение первой алкоксильной группы происходит самопроизвольно, со значительным разогреванием, вторая же молекула пятихлористого фосфора вступает в реакцию медленнее и для ее завершения необходимо нагревание реакционной массы в течение 1/2—1 *ч*.

Алкилбордихлориды легко отделяются от образующихся при реакции н. гексилхлорида и хлорокиси фосфора фракционированной перегонкой. Таким путем были синтезированы этилбордихлорид, н. пропилбордихлорид и изопропилбордихлорид с выходами 50—73% от теорет. Неравномерная скорость протекания реакции указывает на то, что воз-

никающие на первой стадии эфиры алкилхлорборных кислот

$$\mathrm{AlkB}\begin{matrix}\diagup \mathrm{Cl}\\ \diagdown \mathrm{OAlk'}\end{matrix}$$

обладают меньшей реакционной способностью по отношению к пятихлористому фосфору, чем исходные эфиры алкилборных кислот.

Для выяснения влияния среды на скорость второй стадии реакции было исследовано действие пятихлористого фосфора на бутиловый эфир этилхлорборной кислоты в индивидуальном состоянии. Последний был приготовлен действием одного эквивалента пятихлористого фосфора на бутиловый эфир этилборной кислоты. Эта реакция протекала, как и следовало ожидать, быстро, с самопроизвольным разогреванием. При действии пятихлористого фосфора на полученный таким путем бутиловый эфир этилхлорборной кислоты

$$C_2H_5B(OC_4H_9)_2 + PCl_5 = C_2H_5B\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OC_4H_9\end{matrix} + C_4H_9Cl + POCl_3$$

уже не наблюдалось самопроизвольного течения реакции, как это имело место с эфиром этилборной кислоты. Напротив, в данном случае потребовалось значительно более продолжительное нагревание реакционной смеси (~5 *ч*), чем при получении этилбордихлорида непосредственно из эфира этилборной кислоты без выделения промежуточного хлорэфира

$$C_2H_5B\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OC_4H_9\end{matrix} + PCl_5 = C_2H_5BCl_2 + n\text{-}C_4H_9Cl + POCl_3$$

Из этого можно сделать вывод, что при получении алкилбордихлорида из эфира алкилборной кислоты образующиеся на первой стадии процесса галоидный алкил и хлорокись фосфора оказывают благоприятное влияние на течение дальнейшей реакции между хлорэфиром и вторым эквивалентом пятихлористого фосфора.

В ходе изучения описываемых превращений было установлено, что некоторые хлорэфиры типа $\mathrm{AlkB}\begin{matrix}\diagup \mathrm{Cl}\\ \diagdown \mathrm{OAlk'}\end{matrix}$ являются термически неустойчивыми соединениями. Так, оказалось, что н. гексиловый эфир этилхлорборной кислоты, получающий при действии одного эквивалента пятихлористого фосфора на н. гексиловый эфир этилборной кислоты, претерпевает при перегонке в вакууме (при 60—70°) диспропорционирование в этилбордихлорид и гексиловый эфир этилборной кислоты. Диспропорционирование, выражаемое нижеследующим уравнением, протекает настолько легко, что указанный хлорэфир

$$2C_2H_5B\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OC_6H_{13}\end{matrix} = C_2H_5BCl_2 + C_2H_5B(OC_6H_{13})_2$$

даже не удается получить в аналитически чистом виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводились в атмосфере азота

н.Бутиловый эфир этилборной кислоты

156 *г* (1,5 *мол*) триметилбората и 400 *мл* эфира помещались в четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, вводом для азота и термометром. К охлажденному до —65—75° раствору прибавляли в течение 9 *ч* эфирный раствор этилмагнийбромида, приготовленный из 36 *г* (1,5 *мол*) магния, 164 *г* (1,5 *мол*) бромистого этила и 600 *мл* эфира. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре еще 3 *ч* и оставили на ночь. На следующий день разлагали реакционную смесь 900 *мл* 10%-ной соляной кислоты, отделяли эфирный слой, отгоняли эфир, к остатку добавляли 30 *мл* н. бутилового спирта и нагревали на воздушной бане, медленно отгоняя азеотропную смесь. После того как температура поднялась до 115°, нагревание прекратили, отогнали в вакууме бутиловый спирт, а остаток перегнали.

Получено 148 *г* (53% от теорет.) н. бутилового эфира этилборной кислоты; т. кип. 70—71° (7 *мм*); d_4^{20} 0,8224

Найдено %: C 64,68; 64,71; H 12,58; 12,51; B 5,65; 5,96
$C_{10}H_{23}BO_2$. Вычислено %: C 64,54; H 12,45; B 5,81

2. н.Бутиловый эфир изопропилборной кислоты

Опыт проводился аналогично предыдущему. В реакцию взято 150 *г* (1,5 *мол*) триметилбората и 400 *мл* эфира. Реактив Гриньяра приготовлен из 36 *г* (1,5 *г*-атома) магния, 116 *г* (1,5 *мол*) хлористого изопропила и 600 *мл* эфира. В результате фракционированной разгонки продуктов реакции получено 149 *г* (50% от теорет.) н.бутилового эфира изопропилборной кислоты; т. кип. 78—78,5° (7 *мм*); d_4^{20} 0,8187

Найдено %: C 66,25; 66,18; H 12,55; 12,66; B 5,43; 5,30
$C_{11}H_{25}BO_2$. Вычислено %: C 66,01; H 12,59; B 5,41

3. н.Гексиловый эфир этилборной кислоты

Смесь 55,6 *г* (0,3 *мол*) н. бутилового эфира этилборной кислоты и 76 *г* (0,75 *мол*) н. гексилового спирта, помещенную в колбу Фаворского, нагревали на воздушной бане, медленно отгоняя н. бутиловый спирт. После того как температура повысилась до 130°, нагревание прекратили, избыток гексилового спирта отогнали в вакууме, а остаток фракционированно перегнали. Получено 60,2 *г* (83,5% от теорет.) н. гексилового эфира этилборной кислоты с т. кип. 130—131° (9 *мм*); d_4^{20} 0,8302

Найдено %: C 69,90; 69,61; H 12,89; 12,98; B 4,46; 4,44
$C_{14}H_{31}BO_2$. Вычислено %: C 69,42; H 12,90; B 4,47

4. н.Гексиловый эфир н. пропилборной кислоты

Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 57,1 *г* (0,28 *мол*) н. бутилового эфира н. пропилборной кислоты [8] и 65,5 *г* (0,64 *мол*) н. гексилового спирта получено 58,4 *г* (80% от теорет) н. гексилового эфира н. пропилборной кислоты; т. кип. 130—131° (7 *мм*); d_4^{20} 0,8283

Найдено %: C 70,49; 70,38; H 12,98; 12,93; B 4,04; 4,42
$C_{15}H_{33}BO_2$. Вычислено %: C 70,31; H 12,98; B 4,22

5. н. Гексиловый эфир изопропилборной кислоты

Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 66,7 *г* (0,33 *мол*) н. бутилового эфира изопропилборной кислоты и 85 *г* (0,83 *мол*) н. гексилового спирта получено 61,6 *г* (72% от теорет.) н.гексилового эфира изопропилборной кислоты; т. кип. 125—126° (6 *мм*); d_4^{20} 0,8258

Найдено %: C 70,44; 70,14; H 12,97; 12,95; B 4,10; 4,13
$C_{15}H_{33}BO_2$. Вычислено %: C 70,31; H 12,97; B 4,22

6. н. Бутиловый эфир этилхлорборной кислоты

К 28,5 *г* (0,15 *мол*) н. бутилового эфира этилборной кислоты, помещенным в трехгорлую колбу с обратным холодильником и вводом для азота, прибавляли небольшими порциями в течение 1 *ч* 31,8 *г* (0,15 *мол*) пятихлористого фосфора. Реакция сопровождалась самопроизвольным разогреванием. После прибавления всего пятихлористого фосфора отгоняли в вакууме хлористый бутил и хлорокись фосфора, собирая их в приемник, охлаждаемый твердой углекислотой. Остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 17,5 *г* н. бутилового эфира этилхлорборной кислоты, т. кип. 49—52° (30 *мм*); d_4^{20} 0,9030; выход равен 78% от теорет.

Найдено %: B 7,47; 7,41; Cl 24,20; 24,24
$C_6H_{14}BOCl$. Вычислено %: B 7,29; Cl 23,89

В опыте получено 14,5 *г* хлористого бутила (т. кип. 72—74°) и 13,2 *г* хлорокиси фосфора (т. кип. 100—104°).

7. Этилбордихлорид

а) К 32,2 *г* (0,13 *мол*) н. гексилового эфира этилборной кислоты, помещенным в трехгорлую колбу с обратным холодильником и вводом для азота, прибавляли небольшими порциями 55 *г* (0,26 *мол*) пятихлористого фосфора. Прибавление первой половины пятихлористого фосфора сопровождалось самопроизвольным разогреванием; для растворения второй половины реакционную смесь нагревали до кипения. После прибавления всего пятихлористого фосфора смесь нагревали еще 30 *мин*, а затем подвергали фракционированной перегонке. Получено 7,4 *г* этилбордихлорида; т. кип. 49—51°; выход равен 50% от теорет.

Найдено %: B 9,78; 9,69; Cl 63,52; 63,77
$C_2H_5BCl_2$. Вычислено %: B 9,76; Cl 64,01

Этилбордихлорид — бесцветная, очень легко гидролизующаяся жидкость, загорающаяся на воздухе. В опыте получено 22 *г* хлористого н. гексила (т. кип. 133—137°) и 36,8 *г* хлорокиси фосфора.

б) К 17,5 *г* (0,12 *мол*) н. бутилового эфира этилхлорборной кислоты, помещенным в трехгорлую колбу с обратным холодильником и вводом азота, прибавляли в течение 1 *ч* небольшими порциями при нагревании 24,5 *г* (0,12 *мол*) пятихлористого фосфора. Реакционную смесь нагревали еще 4 *ч* для полного растворения пятихлористого фосфора, а затем подвергали фракционированной перегонке. Получено 5,2 *г* этилбордихлорида; т. кип. 49—51;° выход 40% от теорет. В опыте получено 9,3 *г* хлористого н. бутила и 12,5 *г* хлорокиси фосфора.

8. н.Гексиловый эфир этилхлорборной кислоты

К 54 *г* (0,22 *мол*) н. гексилового эфира этилборной кислоты, помещенным в трехгорлую колбу с обратным холодильником и вводом для азота, прибавляли небольшими порциями в течение 45 *мин* 46,5 *г* (0,22 *мол*)

пятихлористого фосфора. Реакция сопровождалась самопроизвольным разогреванием. После прибавления всего пятихлористого фосфора реакционную смесь подвергали фракционированной перегонке в вакууме, причем низкокипящие продукты реакции собирались в приемнике, охлаждаемом твердой углекислотой. Были получены следующие фракции:

Фр. I, 20—63° (10 *мм*); 67, 4 *г*;
Фр. II, 63—65° (10 *мм*); 7,7 *г*;
Фр. III, 134—137° (11 *мм*); 11,4 *г*;

Из первой фракции путем дальнейшей фракционированной перегонки выделено 3,4 *г* этилбордихлорида с т. кип. 47—49°, 31 *г* хлорокиси фосфора и 16,6 *г* хлористого н. гексила. Вторая фракция представляла собой недостаточно чистый н. гексиловый эфир этилборной кислоты; выход его составлял 19,5 % от теорет.

Найдено %: Cl 21,20; 20,71; B 6,47; 6,29
$C_8H_{18}BOCl$. Вычислено %: Cl 20,09; B 6,13

Третья фракция представляла собой н. гексиловый эфир этилборной кислоты (выход равен 21% от теорет).

Найдено %: B 4,57
$C_{14}H_{31}BO_2$. Вычислено %: B 4,47

При повторной перегонке н. гексилового эфира этилборной кислоты получены следующие фракции:

Фр. I, 50—53°; 1,5 *г*;
Фр. II, 58—59° (10 *мм*); 1 *г*;
Фр. III, 160—170° (10 *мм*); 3 *г*

Вторая фракция представляет собой н. гексиловый эфир этилхлорборной кислоты, первая и третья — продукты его симметризации: этилбордихлорид (выход 80%) и н.гексиловый эфир этилборной кислоты (выход 73%).

9. н. Пропилбордихлорид

К 31,35 *г* (0,12 *мол*) н. гексилового эфира н. пропилборной кислоты помещенным в трехгорлую колбу с обратным холодильником и вводом для азота, прибавляли небольшими порциями 51,8 *г* (0,24 *мол*) пятихлористого фосфора. Прибавление первой половины пятихлористого фосфора сопровождалось самопроизвольным разогреванием; для растворения второй половины реакционную смесь нагревали до кипения. После прибавления всего пятихлористого фосфора реакционную смесь нагревали еще 1 *ч*, а затем подвергли фракционированной перегонке. Получено 11,25 *г* н. пропилбордихлорида; т. кип. 73—75°; выход 73,5% от теорет.

Найдено %: B 8,38; 8,51; Cl 57,23; 56,74
$C_3H_7BCl_2$. Вычислено %: B 8,67; Cl 56,81

н. Пропилбордихлорид — бесцветная, очень легко гидролизующаяся жидкость, на воздухе вспыхивает. В опыте получено 26,1 *г* хлористого н. гексила и 26,3 *г* хлорокиси фосфора.

10. Изопропилбордихлорид

Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 28,5 *г* (0,11 *мол*) н. гексилового эфира изопропилборной кислоты и 46,7 *г* (0,22 *мол*) пятихлористого фосфора получено 10,1 *г* изопропилбордихлорида; т. кип. 70,5—73°; выход 70% от теорет.

Найдено %: B 8,46; 8,47; Cl 56,98; 57,09
$C_3H_7BCl_2$. Вычислено %: B 8,67; Cl 56,81

Изопропилбордихлорид — бесцветная жидкость, очень легко гидролизующаяся, на воздухе вспыхивает. В опыте получено 18,6 г хлористого н. гексила и 30,8 г хлорокиси фосфора.

ВЫВОДЫ

1. При действии двух эквивалентов пятихлористого фосфора на н. гексиловые эфиры алкилборных кислот получаются алкилбордихлориды.

2. н.Гексиловый эфир этилхлорборной кислоты при перегонке в вакууме (при температуре 60—70°) претерпевает симметризацию с образованием этилбордихлорида и н. гексилового эфира этилборной кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Wiberg, W. Ruschmann, Ber. **70**, 1583 (1937).
2. H. Becher, Z. anorg. Chem. **271**, 243 (1953).
3. R. Booth, C. Kraus, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1415 (1952).
4. P. McCusker, L. Glunz, J. Am. Chem. Soc. **77**, 4253 (1955).
5. A. Burg, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2228 (1940).
6. Б. М. Михайлов и Н. С. Федотов, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 375.
7. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 376.
8. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 508.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

Н. И. ШУЙКИН, С. С. НОВИКОВ, Т. Н. НАРЫШКИНА и Б. А. ЭНГЛИН

ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ СОСТАВ И АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУРАХАНСКОГО БЕНЗИНА

Изучение индивидуального состава и антидетонационных свойств отдельных составных частей бензинов позволяет оценить значение углеводородов различных классов в моторных свойствах бензинов и дает основание для выбора рациональных основ переработки нефтяного сырья. В последние годы как в отечественной, так и в зарубежной литературе опубликован ряд исследований, посвященных разработке методов детализированного анализа углеводородных смесей и применению этих методов к конкретным бензинам. Особенно интересны в этом направлении работы Казанского, Ландсберга, Платэ и сотрудников [1—5], которые разработали комбинированный метод анализа, основанный на применении дегидрогенизационного катализа, хроматографической адсорбции, четкой ректификации и метода комбинационного рассеяния света. Указанные авторы при помощи этого метода исследовали индивидуальный состав нескольких бензинов, однако они не определяли детонационной стойкости смесей углеводородов различных классов, входящих в состав бензинов.

Целью настоящей работы являлось изучение индивидуального состава образца сураханского бензина из отборной нефти методом, разработанным Казанским, Ландсбергом и сотрудниками, и моторных свойств его отдельных компонентов на лабораторном одноцилиндровом двигателе Вокеша. Проведенная работа показывает, что исследованный нами бензин по своему составу мало отличается от бензинов, охарактеризованных в цитированных работах; он состоит, главным образом, из нафтеновых углеводородов, и содержит лишь немного парафиновых углеводородов, преимущественно изостроения. Сравнительно высокая сортность бензина, повидимому, объясняется содержанием в нем относительно больших количеств циклопентановых и циклогексановых углеводородов состава C_6—C_7.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был взят образец сураханского бензина, обладающий следующими свойствами: n_D^{20} 1,4150; d_4^{20} 0,7490; содержит 2,3% (вес.) ароматических углеводородов; разгонка по Энглеру:

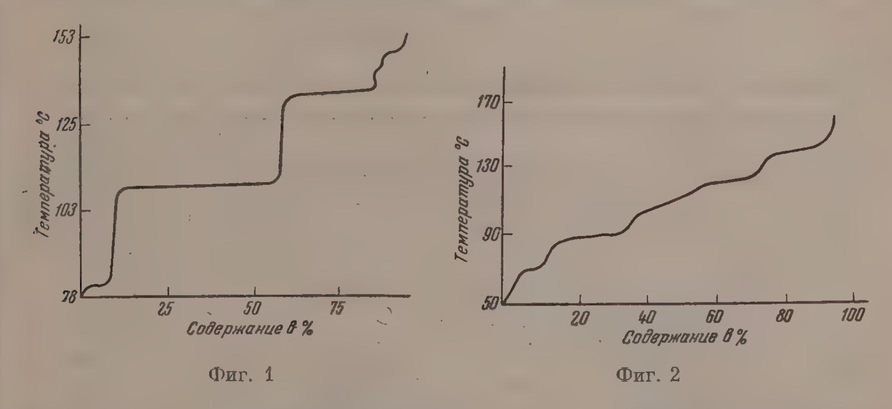
Начало кипения 74°

10% — 91°	60% — 107°	
20% — 95°	70% — 112°	Остаток — 1%
30% — 98°	80% — 118°	Потери — 1%
40% — 100,5°	90% — 130°	
50% — 103°	98% — 148,5°	

С целью определения состава ароматических углеводородов, содержащихся в исходном бензине, последний разделялся на сравнительно узкие фракции, в каждой из которых определялось содержание ароматических углеводородов методом сульфирования. В результате анализа

выяснилось, что во фракции 95—129° содержится 0,5% ароматических углеводородов, считая на исходный бензин, во фракции 129—137,5° 0,38%, во фракции 137,5—142° 0,31%, во фракции 142—148,0° 0,3% и во фракции 148—152° 0,8%. Таким образом, основываясь на результатах анализа, можно полагать, что в сураханском бензине присутствуют толуол (0,5%), этилбензол и ксилолы (1,0%) и ароматические углеводороды состава C_9H_{12} (0,8%).

Для дальнейшего исследования было взято 653 *г* исходного бензина, который был подвергнут дегидрогенизации над 5% Pt — углем при 305°. После проведения дегидрирования бензин обладал следующими свойствами: n_D^{20} 1,4450; d^{20}_4 0,7890; содержание ароматических углеводородов, в катализате составляло 42% объемных (48,5% вес.). Катализат был разделен на парафино-нафтеновую и ароматическую части путем хроматографической адсорбции на силикагеле. Смесь ароматических углеводородов, природных и полученных за счет дегидрирования шестичленных цикланов, с



Фиг. 1 Фиг. 2

n_D^{20} 1,4972 и d^{20}_4 0,8697 в количестве 284 *г* подвергалась разгонке на прецизионной колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок при флегмовом числе 35. Результаты разгонки ароматических углеводородов, приведены в табл. 1.

Кривая разгонки ароматических углеводородов показана на фиг. 1.

Фракции с пределами выкипания 129—137,5° и 137,5—142° были окислены перманганатом калия по Ульману [6]. В результате окисления были получены бензойная (т. пл. 120°), изофталевая (т. пл. диметилового эфира 64°) и терефталевая (т. пл. диметилового эфира 139°) кислоты. На основании результатов окисления можно предположить, что в исходную фракцию входили этилбензол, мета- и параксилолы. Парафино-нафтеновая часть обладала следующими свойствами: n_D^{20} 1,4100; d_4^{20} 0,7391. Кривая разгонки парафино-нафтеновой части показана на фиг. 2.

Индивидуальный состав парафино-нафтеновой части, определенный методом комбинационного рассеяния света *, представлен в табл. 2.

На основании данных, полученных при анализе бензина, был рассчитан его индивидуальный состав. Суммарные данные приведены в табл. 3.

Из приведенной табл. 3 видно, что в состав сураханского бензина входит небольшое количество ароматических (2,3%) и парафиновых углеводородов (6,9%). Значительную часть составляют шестичленные цикланы (45,3%), среди которых преобладает метилциклогексан (23%), а также циклопентановые углеводороды (17,8%).

Одновременно с изучением индивидуального состава сураханского бензина были определены моторные свойства его отдельных компонентов

* Оптический анализ выполнен М. И. Батуевым.

Таблица 1

Фракционный состав ароматических углеводородов, выделенных из катализатов

Пределы выкипания в °С (испр.)	Свойства фракций		Содержание фракций в вес. % на бензин	Содержание шестичл. цикланов в вес. % на бензин
	n_D^{20}	d_4^{20}		
79,3—95	1,4995	0,8770	4,1	4,5
95—129	1,4952	0,8658	22,0	23,0
129—137,5	1,4956	0,8660	7,3	7,3
137,5—142	1,4968	0,8625	4,7	4,6
142—148	1,5034	0,8792	1,0	0,7
148—152	1,5930	—	2,7	2,0
Потери	—	—	2,9	—

Таблица 2

Индивидуальный состав парафино-нафтеновой части сураханского бензина

Пределы выкипания в °С (испр.)	Углеводороды, доказанные оптическим путем	Содержание в % на фракцию	Все фракции в *г*	n_D^{20} фракций	d_4^{20} фракций	Анилиновая точка
50—65	2-Метилпентан, 3-метилпентан (с некоторым преобладанием первого), в незначительном количестве присутствует 2,3-диметилбутан	Обнаружено качественно	5,78	1,3740	—	—
65—71,5	Метилцикоплентан, 2-метилпентан, 3- метилпентан	80 (обнар. кач.)	16,25	1,4005	0,7253	41
71,5—85,9	Метилциклопентан, 2,4-диметилпентан	40, 60	13,05	1,3940	0,7166	56
85,9—91	транс-1,2-Диметилциклопентан, 2,4-диметилпентан	70, 30	50,65	1,4020	0,7252	56
91—94	транс-1,2-Диметилциклопентан, 3-метилгексан, 2-метилгексан	50 (обнар. кач.)	15,28	1,4041	0,7337	53
94—105,5	цис-1,2-Диметилциклопентан, 2,2,4-триметилпентан, транс-1,2-диметилциклопентан	70 (обнар. кач.)	26,03	1,4088	0,7584	42
105,5—108,7	цис-1, транс-2, цис-3-Триметилциклопентан, 2,4-диметилгексан (гл. обр.)	60	16,44	1,4070	0,7329	63
108,7—109,5	цис-1, транс-2, цис-3-Триметилциклопентан, 2,4-диметилгексан (гл. обр.)	70	14,05	1,4055	0,7302	65
109,5—113	2,3,4-Триметилпентан, цис-1, транс-2, цис-3-триметилциклопентан	50, 30	16,98	1,4080	0,7344	63
113—116	2,3,4-Триметилпентан, цис-1, транс-2, цис-3-триметилциклопентан	60 (обнар. кач.)	6,85	1,4078	—	—
116—119	1,1-Диметилциклогексан	40	24,8	1,4200	0,7404	60
119—126,3	1,1-Диметилциклогексан	60	17,05	1,4195	0,7626	53
126,3—134,6	Нерасшифрованный нафтен с частотой 728 $см^{-1}$	70	12,45	1,4230	0,7618	56
134,6—136,6	Оптически не исследовалась	—	20,04	1,4220		
136,6—141,6	То же	—	12,55	1,4190		
141,6—150	Оптически не исследовалась	—	17,7	1,4292	—	—
Остаток	—	—	5,76			
Потери	—	—	10,49			
Итого	—	—	302,2			

Таблица 3

Индивидуальный состав сураханского бензина

Наименование групп	Наименование углеводородов	Содержание в вес. % на группу	Содержание в вес. % на бензин
Природная ароматика	Толуол	21,7	0,5
	Этилбензол и ксилолы	43,5	1,0
	C_9H_{12}	34,8	0,8
	Итого	100,0	2,3
Шестичленные цикланы	Циклогексан	9,8	4,5
	Метилциклогексан	53,5	23,0
	Этилциклогексан, 1,3- и 1,4-Диметилциклогексаны	27,7	11,9
	1,2-Диметилциклогексан	1,5	0,7
	1,1-Диметилциклогексан	7,1	3,2
	C_9H_{18}	0,4	2,0
	Итого	100,0	45,3
Пятичленные цикланы	Метилциклопентан	16,5	2,9
	транс-1,2-Диметилциклопентан	44,0	7,8
	цис-1,2-Диметилциклопентан	16,5	2,9
	цис-1, транс-2, цис-3-Триметилциклопентан	23,0	4,2
	Итого	100,0	17,8
Алканы	2-Метилпентан	7,3	0,5
	3-Метилпентан	5,2	0,4
	2,4-Диметилпентан	41,1	2,8
	2,4-Диметилгексан	17,6	1,2
	2,3,4-Триметилпентан	28,8	2,0
	Итого	100,0	6,9
Нерасшифрованные углеводороды			18,5
	Потери		9,2
	Всего		100,0

Таблица 4

Моторные свойства различных компонентов сураханского бензина

Наименование образцов	Свойства образцов		Содержание ароматических углеводородов в %	Результаты моторных испытаний	
	n_D^{20}	d_4^{20}		моторный метод	метод 3-С
Исходный сураханский бензин	1,4150	0,7490	2,3	92	119
Ароматизированный бензин	1,4450	0,7830	45,5	94,5	>160
Изомеризованный бензин	1,4183	0,7498	1,5	—	114
Сураханский бензин, лишенный гексаметиленовых и ароматических углеводородов	1,3950	0,7106	0	95	113—114

(октановые характеристики и сортность). С этой целью были приготовлены следующие образцы: 1) сураханский цельный бензин; 2) бензин, в котором гексаметиленовые углеводороды были превращены в ароматические при помощи дегидрогенизационного катализа по Зелинскому [7]; 3) бензин, в котором пентаметиленовые углеводороды были превращены в гексаметиленовые путем изомеризации в присутствии $AlCl_3$[8]; 4) бензин, из которого были удалены гексаметиленовые (в виде ароматических) и ароматические углеводороды. Результаты определений с добавками 4 *мл* Р—9 на 1 *кг* представлены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 4, в результате ароматизации бензина октановое число его увеличивается на 2,5 пункта, а сортность более чем на 41 пункт. Это вполне закономерно, так как ароматические углеводороды имеют более высокие значения октанового числа и сортности, чем соответствующие им циклогексановые углеводороды. При изомеризации бензина, т. е. при превращении пятичленных насыщенных углеводородов в шестичленные, сортность бензина понижается с 119 до 114 единиц, это свидетельствует о том, что циклопентановые углеводороды имеют более высокое значение сортности, чем изомерные им циклогексановые углеводороды. Тот факт, что при удалении ароматических и циклогексановых углеводородов из сураханского бензина происходит снижение его сортности до 113—114 единиц, отнюдь не противоречит этому положению, а объясняется увеличением концентрации алканов в бензине. Хотя в сураханском бензине, как это видно из вышеприведенных данных, преимущественно содержатся изоалканы, однако, как известно, сортность их невелика, и потому, естественно, что в результате удаления ~50% углеводородов, более высокосортных, чем алканы, сортность оставшегося бензина понижается несмотря на то, что около половины его состава приходится на циклопентановые углеводороды. Что касается октанового числа, то изоалканы, как правило, имеют более высокие его значения, чем циклогексановые углеводороды; поэтому при удалении последних октановое число бензина повышается.

ВЫВОДЫ

1. Определен индивидуальный состав бензина сураханской отборной нефти.

2. Определены моторные свойства смесей углеводородов различных классов, входящих в состав исследуемого бензина; при этом установлено, что по убыванию сортности эти углеводороды располагаются в следующем порядке: пентаметиленовые, гексаметиленовые и парафиновые.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступила
1.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 100.
2. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. И. Батуев, Т. Ф. Буланова и Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 266.
3. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, П. А. Бажулин, М. И. Батуев, С. А. Ухолин, Т. Ф. Буланова и Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 278.
4. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. М. Сущинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин и С. В. Воронько, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 3, 456
5. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. М. Сущинский Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин и С. В. Воронько, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 865.
6. F. Ullman, J. B. Uzbachian, Ber. 36, 1797 (1903).
7. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН 1935, 229.
8. Н. И. Шуйкин и Е. Д. Тулупова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 220.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ, В. Г. ГЛУХОВЦЕВ и Ю. П. ЕГОРОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ БИС-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ) ПРОПИЛЕНОВ

В предыдущих работах [1, 2] было обнаружено, что два изомерных соединения 1,1- и 1,2-бис-(триметилсилил)этилены

$$(CH_3)_3SiCH = CHSi(CH_3)_3 \quad (I) \quad \text{и} \quad (CH_3)_3SiC(=CH_2)Si(CH_3)_3 \quad (II)$$

обладают резко различными как физическими, так и химическими свойствами. Изучение свойств этих соединений позволило впоследствии обнаружить интересную перегруппировку 1,2-бис-(трихлорсилил) хлорэтана при его дегидрохлорировании хлористым алюминием [2]

$$Cl_3SiCHClCH_2SiCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} Cl_3SiCH = CHSiCl_3 + Cl_3SiC(=CH_2)SiCl_3.$$

Схема 1

В настоящей работе мы осуществили синтез трех из пяти возможных (представленных ниже) бис-(триметилсилил) пропиленов

$$(CH_3)_3SiCH = C(CH_3)Si(CH_3)_3; \quad (III)$$

$$(CH_3)_3SiC(=CHCH_3)Si(CH_3)_3; \quad (IV)$$

$$(CH_3)_3SiCH = CHCH_2Si(CH_3)_3, \quad (V)$$

$$(CH_3)_3SiCH_2C(=CH_2)Si(CH_3)_3; \quad (VI)$$

$$(CH_3)_3SiCH(CH=CH_2)Si(CH_3)_3. \quad (VII)$$

Соединение (III) было синтезировано по нижеприведенной схеме [3]:

$$Cl_3SiC(=CH_2)CH_3 \xrightarrow{Cl_2} Cl_3SiCCl(CH_2Cl)CH_3 \xrightarrow{\text{хинолин}} Cl_3SiC(CH_3) = CHCl \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_3SiC(CH_3) = CHCl \rightarrow$$

$$\xrightarrow[(CH_3)_3SiCl]{Na} (CH_3)_3SiCH = C(CH_3)Si(CH_3)_3;$$

Схема 2

То, что α,β-дихлоризопропилтрихлорсилан отщепляет HCl в указанном на схеме 2 порядке, было доказано отщеплением HCl как от $Cl_3SiCH(CH_3)CHCl_2$, так и от $Cl_3SiCH(CH_2Cl)_2$. В первом случае было выделено вещество, идентичность которого с $Cl_3SiC(CH_3) = CHCl$, полученным по схеме 2, была

доказана полным совпадением их спектров комбинационного рассеяния света (к. р. с.). Во втором случае было получено вещество $Cl_3SiC(CH_2Cl)=CH_2$.

Интересно отметить, что в $Cl_3SiC(CH_2Cl)=CH_2$ положение частот кратной связи в спектре к. р. с. равно 1610 $см^{-1}$ — это близко найденному в $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CH_2$ (1605 $см^{-1}$), напротив, в $Cl_3SiC(CH_3)=CHCl$ наблюдаются две линии одинаковой интенсивности 1606 и 1570 $см^{-1}$. В аналогичном соединении $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CHCl$ эта частота равна 1587 $см^{-1}$, т. е. ее значение является средне арифметической величиной указанных двух линий. Можно думать, что отмеченное расщепление линий вызывается ферми-резонансом.

Петров и Щуковская [4] недавно провели присоединение Cl_3SiH к $(CH_3)_3SiC \equiv CCH_3$ и после метилирования полученного соединения получили вещество, которое могло иметь структуру $(CH_3)_3SiCH=C(CH_3)Si(CH_3)_3$ (III) или $[(CH_3)_3Si]_2C=CHCH_3$ (IV) или же являться смесью (III) и (IV). Проведенный одним из нас анализ спектров соединений (I, II) и соединения, полученного Петровым и Щуковской, позволил тогда еще [4] сделать предположение, что это соединение является веществом (IV), а не (III). В настоящей работе был исследован спектр к. р. с. соединения (III), полученного по схеме 2. Оказалось, что спектр соединения (III) ничего не имеет общего со спектром, снятым с вещества Петрова и Щуковской. Синтез соединения (IV), которое должно было оказаться идентичным с веществом, синтезированным Петровым и Щуковской, мы осуществили по схеме 3 (левая часть)

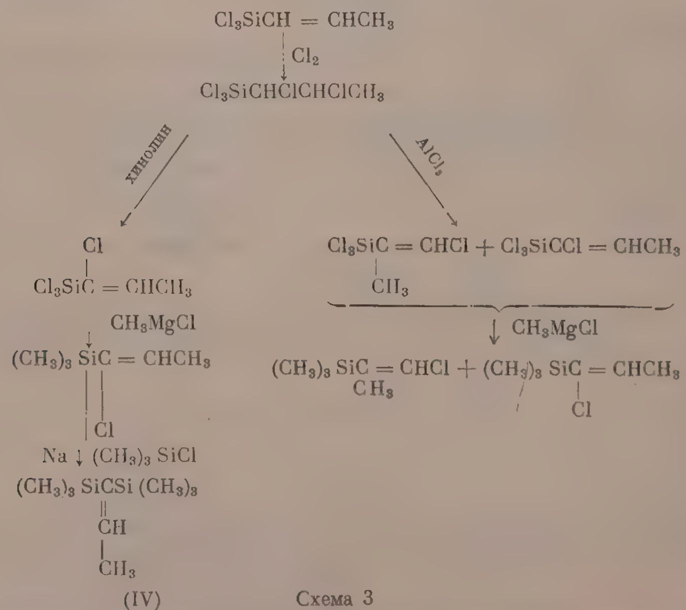


Схема 3

Полученное вещество (IV) оказалось на основании спектров к. р. с. полностью идентичным веществу, полученному Петровым и Щуковской.

Таким образом, структура соединения (IV), полученного по схеме 3, доказана достоверно.

Как можно видеть, в спектре (III) имеются очень слабые частоты 646 и 510 *см*$^{-1}$, которые близки по положению характерным линиям (IV). Это указывает на вероятность незначительной примеси (IV), образующейся за счет побочной реакции. Частота симметричного колебания Si — C занимает в (III) положение 619 *см*$^{-1}$, что прямо соответствует аналогичной частоте 610 *см*$^{-1}$ в $(CH_3)_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$ [2]. Частоты кратной связи в структурах (III) и (IV) близки друг другу — 1565 и 1570 *см*$^{-1}$ соответственно. Интересно, что в соответствующих хлоридах (см. спектры в экспериментальной части) они равны: в $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CHCl$ — 1590 *см*$^{-1}$, а в $(CH_3)_3SiC(Cl)=CHCH_3$ — 1620 *см*$^{-1}$, что свидетельствует о существенном эффекте хлора, понижающем частоты C = C против их значений 1605 *см*$^{-1}$ в $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CH_2$ и 1621 *см*$^{-1}$ в $(CH_3)_3SiCH=CHCH_3$ [5].

α, β-Дихлорпропилтрихлорсилан мы попытались дегидрохлорировать при помощи $AlCl_3$ (схема 3). Дегидрохлорирование прошло успешно и после метилирования полученных веществ спектры к. р. с. показали присутствие как $(CH_3)_3SiC(Cl)=CHCH_3$, так и $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CHCl$, т. е. частично прошла изомеризация нормального радикала в разветвленный с переходом Cl_3Si-группы, как и в схеме 1

$$Cl_3SiCH(Cl)CH(Cl)CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} Cl_3SiC(Cl)=CHCH_3 + Cl_3SiC(CH_3)=CHCl.$$

Это доказывается тем, что в спектре к. р. с. наблюдались кроме частот $(CH_3)_3SiC(Cl)=CHCH_3$ — 397 (8), 560 (9), 630 (10), 697 (7), 1620 (5) *см*$^{-1}$ и других также несколько линий, относящихся к $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CHCl$, наиболее интенсивных в соответствующем спектре 365, 618, 1587, 3072 *см*$^{-1}$. Это позволяет говорить о направленности реакции по пути образования в основном $Cl_3SiC(Cl)=CHCH_3$ и о частичной перегруппировке, приводящей к образованию $Cl_3SiC(CH_3)=CHCl$.

Дегидрохлорирование β, γ-дихлорпропилтрихлорсилана хлористым алюминием прошло по схеме 5, и структура полученного затем вещества определена, как 1,3-бис-(триметилсилил) пропилена. Это заключение сделано на основании изучения спектров к. р. с. как самого соединения, так и промежуточных продуктов его синтеза. Действительно, как упоминалось, можно иметь пять бис-(триметилсилил) пропиленов. Первые два изучены выше (III) и (IV) и их спектры существенно отличны от приведенного; следующие два соединения (VI) и (VII) содержат группу $=CH_2$, которая хорошо характеризуется частотами в области выше 3000 *см*$^{-1}$ (например $R_3SiCH=CH_2$ — 3054 *см*$^{-1}$, $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CH_2$ — 3050 *см*$^{-1}$ и др.).

Отсутствие этой частоты указывает на большую вероятность строения дисилана $(CH_3)_3SiCH=CHCH_2Si(CH_3)_3$. В пользу этого говорит также сравнительно высокое значение частоты $C=C$ — 1600 *см*$^{-1}$ и наличие интенсивной частоты 1150 *см*$^{-1}$, которая наблюдалась нами во всех алкенилсиланах с группой C=C в β-положении к Si [6] [например по имеющимся у нас данным $(CH_3)_3SiCH_2C(CH_3)=CH_2$ 1160 *см*$^{-1}$; $(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$ 1155 *см*$^{-1}$; $(CH_3)_3SiCH_2CH=CHCH_2Si(CH_3)_3$ 1157 *см*$^{-1}$; $(CH_3)_3SiCH_2CH=C(CH_3)_2$ 1160 *см*$^{-1}$]. В соответствии с этими наблюдениями спектр исходного хлорида также содержит эту частоту 1157 (10) *см*$^{-1}$. Согласно работе Гердинга и др. [7], частота ν_{C-H}, характерная для группы $CH=C(Cl)H$, находится в области 3080 *см*$^{-1}$, что в действительности наблюдается в спектре хлорида

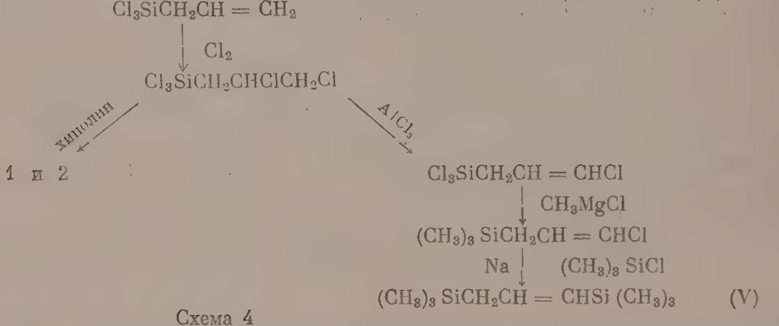


Схема 4

В то же время дегидрохлорирование β,γ-дихлорпропилтрихлорсилана хинолином неожиданно для нас привело к получению двух веществ, структура которых не устанавливалась.

Попытки получения необходимых для работы α,β- и β,γ-дихлорпропилтрихлорсиланов хлорированием соответственно β- и γ-хлорпропилтрихлорсиланов приводили к получению трудно разделимых смесей, состав которых даже при помощи спектров к. р. с. установить достоверно не удалось. Например, при хлорировании хлористым сульфурилом β-хлорпропилтрихлорсилана можно было ожидать в основном образования β,β- и, вероятно, β,γ-дихлорпропилтрихлорсиланов; α,β-изомер не должен был образоваться [8]. Действительно, спектры к. р. с. подтверждают, что α,β-изомера в смеси нет, однако, когда было проведено дегидрохлорирование полученных дихлоридов хинолином, а затем метилирование и, наконец, конденсация с $(CH_3)_3SiCl$, то было обнаружено соединение (IV), которое могло образоваться лишь из α,β-дихлорпропилтрихлорсилана (которого нет) или же в результате какой-то перегруппировки на одной из стадий синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Метил-β-хлорвинилтрихлорсилан $Cl_3SiC(CH_3)=CHCl$

А. Из колбы медленно перегоняется до 200° смесь из 116 *г* $Cl_3SiCH(CH_3)CHCl_2$ (3) и 73 *г* хинолина. Дистиллат затем отфильтровыва-

ется от хлопьев соли хинолина и перегоняется на колонке. Получено 8 *мл* $SiCl_4$ и 24 *г* α-метил-β-хлорвинилтрихлорсилана; т. кип. 153° (743*мм*); n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,3820; выход 29,5%.

Найдено %: C 16,88; 16,90; H 1,60; 1,75; Si 13,24; 13,30; Cl 67,20; 67,65
C_3H_4SiCl. Вычислено %: C 17,16; H 1,92; Si 13,37; Cl 67,54

Спектр к. р. с.

Δν *см*$^{-1}$: 150 (2р), 170 (4), 192 (6), 215 (0), 242 (1), 264 (3), 301 (6), 348 (10), 433 (0), 460 (0), 503 (10), 524 (0), 588 (2ш), 705 (1); 736 (2), 771 (2), 800 (3), 829 (2), 1310 (2), 1329 (2), 1381 (2), 1516 (0), 1570 (4), 1606 (4), 2864 (2), 2921 (5), 2950 (1) 3071 (3).

Б. Подобным же образом из 80 *г* $Cl_3SiCClCH_2Cl$ (с группой CH_3 при втором атоме C) и 50 *г* хинолина получено 18 *мл* $SiCl_4$ и 24 *г* α-метил-β-хлорвинилтрихлорсилана, константы которого близки, а спектр к. р. с. полностью идентичен таковому для α-метил-β-хлорвинилтрихлорсилана из синтеза А.

3-Хлор-2-(трихлорсилил)пропен-1 $Cl_3SiC(=CH_2)—CH_2Cl$

Обычным путем из 117 *г* $Cl_3SiCH(CH_2Cl)_2$ (3) и 73 *г* хинолина получено; 36 *г* 3-хлор-2-трихлорсилилпропена-1; т. кип. 164° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4794; d_4^{20} 1,3967; выход 36,5%.

Найдено %: C 17,05; 17,15; H 1.85; 1,90; Si 13,30; 13,51; Cl 67,80; 67,60,
$C_3H_4SiCl_4$. Вычислено %: C 17,16; H 1,92; Si 13,37; Cl 67,54

Спектр к. р. с.

Δν *см*$^{-1}$: 151 (3), 180 (2), 193 (8 дв), 225 (5), 240 (0); 296 (4), 360 (7), 40 0(2), 430 (1), 455 (10), 595 (3ш), 648 (2ш), 693 (2ш), 762 (6), 790 (0). 926 (2), 954 (1), 1116 (0), 1145 1). 1274 (1), 1302 (1), 1423 (5), 1610 (5), 2944 (2), 2963 (4), 2994 (2), 3050 (3р), 3083 (4)

α-Метил-β-хлорвинилтриметилсилан $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CHCl$

К CH_3MgCl, полученному из 23 *г* магния в 0,5 *л* эфира, добавлено 51 *г* α-метил-β-хлорвинилтрихлорсилана. На следующий день содержимое колбы кипятилось 3 *ч*, а затем было разложено водой. Из эфирного слоя после его осушки $CaCl_2$ выделено на колонке 23,4 *г* α-метил-β-хлорвинилтриметилсилана; т. кип. 137,5°; выход 65%.

Найдено %: C 48,56; 48,69; H 8,75; 8,84; Si 19,04; 18,85; Cl 23,30; 23,75
$C_6H_{13}SiCl$. Вычислено %: C 48,45; H 8,81; Si 18,83; Cl 23,84

Спектр к. р. с.

Δν *см*$^{-1}$: 204 (5), 228 (4ш). 245 (1), 278 (1), 300 (3), 366 (5р), 462 (3), 527 (3), 562 (3), 597 (1), 620 (10), 646 (2), 697 (4), 750 (3), 777 (3), 804 (2), 842 (3), 572 (0ш), 1259 (3ш), 1300 (4), 1376 (3), 1416 (3). 1448 (1), 1560 (1), 1590 (10), 2852 (3), 2903 (10ш), 2963 (10), 3071 (3)

1,2-бис-(Триметилсилил)метилэтилен $(CH_3)_3SiCH=C(CH_3)Si(CH_3)_3$

10 *г* натрия в 60 *мл* кипящего толуола быстро вращающейся мешалкой раздроблены до пылевидного состояния. После охлаждения толуол сливается и заменяется 200 *мл* эфира. В колбу добавляется 20 *г* $(CH_3)_3SiCl$

и 1 *мл* этилацетата и немного α-метил-β-хлорвинилтриметилсилана. После начала реакции добавляются 22 *г* $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CHCl$ так, чтобы эфир умеренно кипел. После 5-часового кипячения содержимое колбы отфильтровано от соли, которая промыта свежим эфиром. Перегонкой на колонке выделено 16,5 *г* 1,2-бис- (триметилсилил) метилэтилена; т. кип. 163,5°; выход 60%.

Найдено %: C 58,19; 58,10; H 12,00; 12,10; Si 29,60; 29,80
$C_9H_{22}Si_2$. Вычислено %: C 57,97; H 11,89; Si 30,13

Спектр к. р. с.

Δν *см*$^{-1}$: 187 (3ш), 223 (3ш), 244 (2), 255 (1), 310 (2ш), 377 (2ш), 511 (0), 530 (2ш), 562 (3), 619 (10), 646 (1), 695 (5), 714 (1), 737 (0), 746 (0), 774 (4), 805 (2ш), 845 (1ш), 857 (1ш), 963 (1), 982 (0), 1040 (0), 1253 (3ш), 1296 (4ш), 1368 (2ш), 1415 (3ш), 1453 (3), 1565 (4), 2850 (3ш), 2501 (10), 2962 (10), 3015 (0).

Пропенилтрихлорсилан [2] $Cl_3SiCH=CHCH_3$

Смесь, состоящая из 308 *г* β-хлорпропилтрихлорсилана [9] и 230 *г* хинолина, перегнана из колбы до 200°. После разгонки на колонке дистиллата получено 13 *мл* $SiCl_4$ и 126 *г* $Cl_3SiCH=CHCH_3$; т. кип. 125,5° (733 *мм*), выход 49,5%. Кроме того, выделено еще 45 *г* исходного $Cl_3SiCH_2CHClCH_3$.

Диэтиланилин в указанных условиях не дегидрохлорирует β-хлор пропилтрихлорсилан. При дегидрохлорировании хинолином трудно разделимой смеси α- и β-хлорпропилтрихлорсиланов выделен чистый α-хлорпропилтрихлорсилан, который дегидрохлорируется хуже, чем β-хлорпропилтрихлорсилан. На основании этих опытов можно считать, что α-, β-, γ-хлорпропилтрихлорсиланы при хлорировании хлором [9] $CH_3CH_2CH_2SiCl_3$ образуются в соотношении ≈ 0,7 : 1 : 1.

α,β-Дихлорпропилтрихлорсилан $Cl_3SiCHCl—CHCl\ CH_3$

Через пропенилтрихлорсилан (125 *г*) в течение 18 *ч* барботируется хлор до достижения теоретического прироста веса. Присоединение хлора сопровождается периодическими разогреваниями жидкости с интервалом в несколько часов. После перегонки на колонке получено 165 *г* α, β-дихлорпропилтрихлорсилана; т. кип. 194° (740 *мм*); выход 94%.

Найдено %: C 14,90; 15,07, H 2,06; 1,96; Si 11,61; 11,67
$C_3H_5SiCl_5$. Вычислено %: C 14,62; H 2,04; Si 11,39

Спектр к. р. с.

Δν *см*$^{-1}$: 170 (3), 183 (3), 203 (4), 232 (2ш), 252 (3), 307 (8), 317 (2), 337 (1), 366 (3), 390 (8), 419 (2), 438 (2), 482 (6), 498 (5), 537 (3ш), 590 (3ш), 606 (3ш), 675 (4ш), 700(1), 717 (1), 755 (2), 780 (2ш), 805 (1), 815 (4), 848 (0), 892 (3), 929 (1), 983 (0), 1010 (1), 1054 (0), 1108 (1), 1118 (3), 1163 (3ш), 1219 (1), 1233 (1), 1261 (1ш), 1322 (0), 1388 (0), 1446 (3), 1457 (8), 2867 (1ш), 2899 (1), 2940 (5ш), 2994 (3ш)

α-Хлорпропенилтрихлорсилан $Cl_3SiCCl=CHCH_3$

Обычным образом из 160 *г* α β-дихлорпропилтрихлорсилана и 110 *г* хинолина получено 72 *г* $Cl_3SiCCl=CHCH_3$; т. кип. 161,5° (759 *мм*); выход 53%.

Найдено %: C 17,26; 17,18; H 1,96; 1,90; Si 13,62; 13,67; Cl 66,91; 66,88
$C_3H_4SiCl_4$. Вычислено %: C 17,16; H 1,92; Si 13,36; Cl 67,54

α-Хлорпропенилтриметиленсилан $(CH_3)_3SiCCl{=}CHCH_3$

К CH_3MgCl, полученному из 34 *г* магния в 1 *л* эфира, добавлено 72 *г* α-хлорпропенилтрихлорсилана. После обычной обработки получено 48 *г* α-хлорпропенилтриметилсилана; т. кип. 133,2° (776 *мм*); выход 96,5%.

Найдено %: C 49,14; 49,12; H 8,77; 8,88; Si 18,85; 19,04; Cl 23,39; 23,30
$C_6H_{13}SiCl$. Вычислено %: C 48,45; H 8,81; Si 18,88; Cl 23,84

Спектр к. р. с.

Δν *см*$^{-1}$: 207 (6ш), 250 (1), 277 (4), 337 (1), 3°8 (8), 497 (0), 562 (9), 631 (10), 698 (7), 760 (5), 791 (0), 811 (0), 843 (2), 895 (2ш), 990 (2), 1028 (1), 1139 (3ш), 1195 (3), 1256 (2), 1277 (6), 1320 (1), 1380 (3), 1412 (3), 1447 (3), 1620 (10), 2845 (1), 2909 (10ш), 2962 (10), 3010 (3).

Дегидрохлорирование α,β-дихлорпропилтрихлорсилана хлористым алюминием

При 150 *мм* из колбы медленно перегнано 123 *г* $Cl_3SiCHClCHClCH_3$ с 1 *г* $AlCl_3$. Дистиллат затем перегнан на колонке. Получено 65 *г* вещества; т. кип. 153° (742 *мм*); n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,3843; найдено *MR* 43,09; вычислено *MR* 42,80; выход 62%.

Полученное вещество (65 *г*) влито к CH_3MgCl, полученным из 27 *г* Mg в 0,3 *л* эфира. После обычной обработки получено 41 *г* продукта с т. кип. 132,0° (743 *мм*); n_D^{20} 1,4434; d_4^{20} 0,8924; найдено *MR* 44,21; вычислено *MR* 43,91; выход 89%.

Найдено %: C 48,42; 48,33; H 9,02; 8,93; Cl 23,71; 23,63; Si 19,13; 19,02
$C_6H_{13}SiCl$. Вычислено %: C 48,55; H 8,81; Cl 23,84; Si 18,88

1,1-бис-(Триметилсилил)пропилен-1 $[(CH_3)_3Si]_2C{=}CHCH_3$

К 20 *г* натрия и 40 *г* триметилхлорсилана в 200 *мл* эфира добавлено 48 *г* α-хлорпропенилтриметилсилана, а затем несколько раз по ~3—5 *мл* этилацетата. Однако реакция, вначале вяло пошедшая, остановилась. После двухнедельного стояния выделено 19,7 *г* 1,1-бис- (триметилсилил) пропена-1, т. кип. 173° C

Найдено %: C 58,01; 58,07; H 11,94; 11,90; Si 30,14; 29,96
$C_9H_{22}Si_2$. Вычислено %: C 57,97; H 11.89; Si 30,13

Спектр к. р. с.

Δν *см*$^{-1}$: 161 (3), 200 (3ш), 228 (4ш), 271 (4), 398 (6), 504 (7), 589 (2), 620 (1), 647 (10) 689 (6 дв), 740 (1), 770 (2), 845 (3ш), 895 (2), 1035 (2ш), 1250 (4), 1267 (3), 1355 (4) 1372 (2), 1414 (4ш), 1445 (3ш), 1572 (5), 2850 (3), 2898 (10ш), 2954 (10), 2972 (6)

β,γ-Дихлорпропилтрихлорсилан [10] $Cl_3SiCH_2CHClCH_2Cl$

Через 135 *г* аллилтрихлорсилана в течение 15 *ч* барботировался хлор, до достижения теоретического привеса. Перегонкой на колонке выделено 184 *г* β,γ-дихлорпропилтрихлорсилана; т. кип. 208,5° (747 *мм*); выход 97,5%.

Спектр к. р. с.

Δν *см*$^{-1}$: 170 (3), 203 (5), 243 (3), 257 (2), 306 (4), 336 (9), 378 (5), 387 (3), 435 (1), 460 (4), 472 (2), 496 (5), 514 (1), 579 (1ш), 596 (1 ш), (630 (2), 656 (3), 672 (3), 705 (3ш), 740 (4), 755 (3), 800 (8), 813 (5), 875 (0), 1010 (0), 1086 (1), 1128 (1ш), 1175 (1), 1203 (2), 1251 (3ш), 1292 (3), 1334 (0), 1354 (1), 1398 (2ш), 1440 (2ш), 1552 (0), 1615 (4), 2900 (3ш), 2940 (3ш), 2965 (4ш), 3008 (1ш).

β,γ-Хлораллилтрихлорсилан $Cl_3SiCH_2CH = CHCl$

105 *г* β,γ-дихлорпропилтрихлорсилана перегнаны с 1 *г* хлористого алюминия при 80 *мм* из колбы с дефлегматором. Повторная перегонка

на колонке дала 55,5 *г* γ-хлораллилтрихлорсилана; т. кип. 163,5° (745 *мм*); выход 62%.

Найдено %: C 16,95; 17,06; H 2,09; 1,82; Si 13,32; 13,74; Cl 67,64; 67,58
$C_3H_4SiCl_4$. Вычислено %: C 17,16; H 1,92; Si 13,36; Cl 67,54

Дегидрохлорирование 184 *г* β,γ-дихлорпропилтрихлорсилана 106 *г* хинолина дало после перегонки на колонке 25 *мл* $SiCl_4$ и два вещества: 1) т. кип. 166° (749 *мм*); n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,3923; найдено *MR* 42,76; вычислено *MR* 42,80; 2) 178,5° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4855; d_4^{20} 1,3969; найдено *MR* 43,11; вычислено *MR* 42,80. Соотношение (1) и (2) равно 1: 4; всего получено 42 *г*.

γ-Хлораллилтриметилсилан $ClCH=CHCH_2Si(CH_3)_3$

К CH_3MgCl, полученному из 24 *г* магния в 0,3 *л* эфира, добавлено 55 *г* γ-хлораллилтрихлорсилана. После обычной обработки выделено 24,6 *г* γ-хлораллилтриметилсилана; т. кип. 137,5° (736 *мм*); выход 63,5%.

Найдено %: C 48,57; 48,39; H 8,77; 8,65; Si 18,82; 19,16; Cl 23,40; 23,80
$C_6H_{13}SiCl$. Вычислено %: C 48,53; H 8,81; Si 18,87; Cl 23,84

Спектр к. р. с.

Δν *см*$^{-1}$: 165 (4ш); 215 (5ш), 224 (3ш), 242 (3), 280 (3ш), 445 (5), 545 (4), 602 (10), 664 (3), 700 (4), 760 (4), 770 (1ш), 808 (0), 855 (2ш), 919 (2ш), 1040 (0), 1157 (10), 1231 (8), 1253 (1), 1417 (4), 1470 (1), 1625 (8). 2840 (1), 2898 (10), 2960 (9), 3000 (4), 3084 (4).

1,3-бис-(Триметилсилил)пропилен $(CH_3)_3SiCH_2CH=CHSi(CH_3)_3$

Обычным образом из 10 *г* натрия, 20 *г* триметилхлорсилана и 23,5 *г* γ-хлораллилтриметилсилана получено 11,4 *г* 1,3-бис- (триметилсилил) пропилена; т. кип. 171° (753 *мм*); выход 39%.

Найдено %: C 58,05; 57,98; H 11,79; 11,87; Si 29,10; 29,38
$C_9H_{22}Si_2$. Вычислено %: C 57,99; H 11,89; Si 30,10

Спектр к. р. с.

Δν *см*$^{-1}$: 170 (4), 216 (5), 242 (4 дв), 295 (2) 422 (4), 578 (10), 590 (2), 614 (5), 654 (3), 695 (5), 706 (2ш), 767 (3), 802 (1), 848 (3ш), 858 (3ш), 1150 (8), 1237 (5), 1260 (3), 1321 (1), 1419 (4ш), 1600 (8ш), 2841 (1), 2898 (10), 2958 (10).

Хлорирование β-хлорпропилтрихлорсилана и дальнейшие превращения

Хлорирование хлористым сульфурилом проводилось по обычной методике [11]. Из 476 *г* β-хлорпропилтрихлорсилана и 350 *г* SO_2Cl_2 (с трехкратным добавлением по 0,5 *г* перекиси бензоила) получено при перегонке на колонке 185 *г* исходного $Cl_3SiCH_2CHClCH_3$. Далее остаток был перегнан под вакуумом. Получено 293 *г* дихлорпропилтрихлорсилана; т. кип. 60—90° (7 *мм*); выход 86,5%; кубовых остатков 25 *г*. Дегидрохлорирование 344 *г* полученного дихлорида при помощи 225 *г* хинолина дало 50 *мл* $SiCl_4$ и 81 *г* смеси хлорпропенилтрихлорсиланов (157—165°); n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,3821; найдено *MR* 43,00; вычислено *MR* 42,80; выход 27,5%. Метилирование этого вещества привело к получению смеси хлорпропенилтриметилсиланов со следующими физическими свойствами: т. кип. 132—136°; n_D^{20} 1,4445; d_4^{20} 0,8947; найдено *MR* 44,19; вычислено *MR* 43,91; выход 69%.

Найдено %: C 48,65; 48,65; H 8,84; 8,77; Cl 23,87; 24,16; Si 19,09; 18,77
$C_6H_{13}SiCl$. Вычислено %: C 48,45; H 8,81; Cl 23,84; Si 18,88

Спектр к. р. с.

$\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 210 (5ш), 244 (1), 278 (2ш), 337 (1), 398 (9), 443 (0), 480 (0), 514 (0), 560 (9), 627 (10), 697 (3), 755 (2), 793 (0), 840 (0ш), 849 (0ш), 991 (0ш), 1030 (ош), 1255 (2), 1280 (4), 1322 (0), 1378 (3), 1416 (3), 1439 (2), 1521 (0), 1564 (1), 1621 (10), 2854 (3), 2900 (10), 2922 (8), 2963 (10), 3015 (3), 3045 (1), 3071 (1).

После конденсации при помощи Na последнего вещества с $(CH_3)_3SiCl$ получена смесь дисиланов, т. кип. 176—177° (753 *мм*); n_D^{20} 1,4545; d_4^{20} 0,8003; найдено *MR* 62,47; вычислено *MR* 62,59; выход 23%.

Найдено %: C 58,13; 58,22; H 12,08; 11,97; Si 30,14; 29,90
$C_9H_{22}Si_2$. Вычислено %: C 57,97; H 11,89; Si 30,13

Спектр к. р. с.

$\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 165 (1), 239 (0), 273 (0), 393 (5), 503 (5), 586 (1ш), 645 (10), 688 (5), 734 (0), 804 (0), 1022 (0), 1257 (1), 1301 (0), 1360 (4), 1375 (1), 1446 (1), 1517 (0), 1575 (3), 1607 (1), 2847 (1), 2901 (10), 2960 (10.)

Таблица

№	Формула соединения	Т. кип. в °С	(*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
1	$Cl_3SiCHClCH_2CH_3$	156	(737)	1,4595	1,3436	43,16	43,27	
2	$Cl_3SiCH_2CHClCH_3$	162	(744)	1,4600	1,3410	43,29	43,27	91
3	$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$	178,4	(750)	1,4668	1,3590	43,26	43,27	
4	$Cl_3SiC{=}CH_2$ | CH_3	116	(766)	1,4453	1,2285	37,99	37,98	48
5	$Cl_3SiCClCH_2Cl$ | CH_3	191	(752)	1,4870	1,4711	48,18	48,11	91,5
6	$Cl_3SiC{=}CHCl$ | CH_3	154	(737)	1,4815	1,3830	43,24	42,80	36
7	$(CH_3)_3SiC{=}CHCl$ | CH_3	137,5	(752)	1,4500	0,9045	44,18	43,91	65
8	$(CH_3)_3SiCH{=}CSi(CH_3)_3$ | CH_3	163,5	(759)	1.4435	0,7809	63,36	62,59	60
9	$Cl_3SiCH{=}CHCH_3$	125,5	(733)	1,4510	1,2313	38,39	38,31	49,5
10	$Cl_3SiCHClCHClCH_3$	195	(742)	1,4868	1,4720	48,12	48,11	83,5
11	$Cl_3SiCCl{=}CHCH_3$	159,5	(729)	1,4780	1,3871	42,85	42,80	50
12	$(CH_3)_3SiCCl{=}CHCH_3$	133,2	(756)	1,4450	0,8989	44,03	43,91	64,5
13	$[(CH_3)_3Si]_2C{=}CHCH_3$	173	(727)	1,4530	0,8047	62,62	62,59	33
14	$Cl_3SiCH_2CH{=}CH_2$	116,5	(750)	1,4445	1,2224	38,18	38,14	—
15	$Cl_3SiCH_2CHClCH_2Cl$	208,4	(747)	1,4885	1,4786	48,05	48,11	95
16	$Cl_3SiCH_2CH{=}CHCl$	163,5	(745)	1,4780	1,3873	42,84	42,80	62
17	$(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CHCl$	137,5	(736)	1,4445	0,8978	44,03	43,91	63,5
18	$(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CHSi(CH_3)_3$	171	(753)	1,4390	0,7803	62,85	62,59	39

ВЫВОДЫ

1. Проведен синтез трех из пяти возможных бис-(триметилсилил) пропиленов.

2. Установлено, что хинолин отщепляет от α,β-дихлорпропилтрихлорсилана только β атом хлора с образованием $Cl_3SiCCl = CHCH_3$. От α, β-дихлоризопропилтрихлорсилана хинолин отщепляет α-атом хлора с образованием $Cl_3SiC{=}CHCl$ (с группой CH_3 у атома C)

3. Обнаружено, что β, γ-дихлорпропилтрихлорсилан отщепляет HCl при перегонке в присутствии $AlCl_3$, образуя лишь γ-хлораллилтрихлорсилан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и А. Д. Петров, ДАН 104, № 6, 865 (1955).
2. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 550.
3. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, ДАН 110, 93 (1956).
4. Л. Л. Щуковская, А. Д. Петров и Ю. П. Егоров, ЖОХ 26, 3338 (1956).
5. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и А. А. Бугоркова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 50.
6. Бажулин, Ю. П. Егоров и В. Ф. Миронов, ДАН 92, № 3, 515 (1953).
7. H. Gerding, H. G. Haring, Rec. 74, 981 (1955).
8. В. Ф. Миронов и В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 199.
9. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 182.
10. D. L. Bailey, A. N. Pines, Ind. Eng. Chem. 46, № 11, 2363 (1954).
11. L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 68, 485 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

И. Н. НАЗАРОВ и А. В. СЕМЕНОВСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

СООБЩЕНИЕ 2.

Ранее мы сообщали [1] о простом способе получения ароматических кислот путем окисления разбавленной азотной кислотой при температуре около 200° различных алкильных и хлорметильных производных ароматических углеводородов. Указанный метод оказался применимым для окисления самых различных боковых цепей ароматических соединений [2], включая соединения гетероциклического ряда (пиридиновые основания) [3].

В настоящей работе этот метод с успехом был распространен на случаи окисления ароматических нитропроизводных, фторпроизводных, хлорпроизводных и бромпроизводных (см. таблицу). Так, при окислении смесей нитропроизводных толуола, этилбензола и кумола, получающихся при нитровании, были выделены с выходом 75—85% смеси соответствующих орто- и паранитробензойных кислот. При окислении продуктов хлорирования и бромирования тех же углеводородов получены с выходом 70—75% смеси соответствующих галоидбензойных кислот. При окислении хлорметильных производных галоидбензолов, полученных путем хлорметилирования последних, также выделены с выходом обычно выше 80% смеси орто- и парагалоидбензойных кислот, что указывает на образование при хлорметилировании галоидбензолов смеси орто- и парахлорметильных производных галоидбензолов, а не исключительно пара-изомера, как это считалось до последнего времени [4]. Оказалось, что окисление разбавленной азотной кислотой при температуре около 200° может быть с успехом применено и в случае ароматических бромметильных производных, в то время как их окисление хромовым ангидридом в уксусной кислоте сопровождается образованием побочных продуктов бромирования в результате окислительного действия хромового ангидрида на выделяющийся бромистый водород. Однако окисление ароматических йодпроизводных до соответствующих йодбензойных кислот не протекает гладко, что, оче-

Таблица

Окисление ароматических соединений разбавленной азотной кислотой при повышенной температуре

№ по пор.	Окисляемое вещество	Продукт окисления	Выход в %
1	$O_2NC_6H_4CH_3$	$O_2NC_6H_4COOH$	75
2	$O_2NC_6H_4C_2H_5$	$O_2NC_6H_4COOH$	84
3	$O_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$	$O_2NC_6H_4COOH$	75
4	$ClC_6H_4CH_3$	ClC_6H_4COOH	65
5	$ClC_6H_4C_2H_5$	ClC_6H_4COOH	77
6	$ClC_6H_4CH(CH_3)_2$	ClC_6H_4COOH	70
7	$BrC_6H_4CH_3$	BrC_6H_4COOH	75
8	$BrC_6H_4C_2H_5$	BrC_6H_4COOH	69
9	$BrC_6H_4CH(CH_3)_2$	BrC_6H_4COOH	71
10	$FC_6H_4CH_2Cl$	FC_6H_4COOH	93
11	$ClC_6H_4CH_2Cl$	ClC_6H_4COOH	85
12	$BrC_6H_4CH_2Cl$	BrC_6H_4COOH	68
13	$BrCH_2C_6H_4CH_3$	$HOOCC_6H_4COOH$	61
14	$BrCH_2C_6H_4C_2H_5$	$HOOCC_6H_4COOH$	81
15	$BrCH_2C_6H_4CH(CH_3)_2$	$HOOCC_6H_4COOH$	78

видно, связано со способностью йода в ароматическом ядре к окислению в этих условиях.

Результаты проведенного исследования представлены в таблице. Окисление проводилось в стальном вращающемся автоклаве обычно при помощи 20%-ной азотной кислоты (избыток ~ 20%), при 200° в течение 1 $^1/_2$ *ч*. После охлаждения автоклава не растворимая в воде кислота отфильтровывалась, а водный раствор упаривался до малого объема, из которого выделялось дополнительно некоторое количество продукта окисления, чаще состоящего из кислоты орто-строения, как наиболее растворимой в воде. Высокий выход образующихся при таком окислении ароматических кислот делает этот метод заслуживающим особого внимания с точки зрения возможности оценки состава окисляемой смеси орто-, мета- и пара-изомеров замещенных ароматических соединений. Одновременно этот метод может иметь определенное значение и для получения ароматических кислот (бензойных, фталевых и т. п.) путем окисления самых разнообразных ароматических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление нитропроизводных ароматических углеводородов

а) Во вращающийся автоклав емкостью 200 *мл* помещено 30 *мл* 20%-ной азотной кислоты и 5,0 *г* смеси мононитротолуолов, полученных нитрованием толуола. Содержимое автоклава перемешивалось при 200° в течение 1 $^1/_2$ *ч*. После охлаждения из реакционной массы отфильтровано 2,42 *г* паранитробензойной кислоты, которая после перекристаллизации из воды плавилась при 237—238,5° и не дала депрессии с известным образцом. Из водного раствора путем упаривания до малого объема выделено 2,07 *г* ортонитробензойной кислоты, которая после очистки через аммонийную соль и перекристаллизации из бензола плавилась при 142—144° и также не дала депрессии с известным образцом. Общий выход кислот составил 75%. При окислении в аналогичных условиях смесей других мононитропроизводных получены следующие результаты.

б) Из 5,0 *г* смеси мононитроэтилбензолов и 40 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 2,53 *г* паранитробензойной кислоты и 1,92 *г* ортонитробензойной кислоты. Общий выход кислот 80%.

в) Из 5,0 *г* смеси мононитроизопропилбензолов и 50 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 2,98 *г* паранитробензойной кислоты и 0,80 *г* ортонитробензойной кислоты. Общий выход кислот 75%.

Окисление хлорпроизводных ароматических углеводородов

а) Во вращающийся автоклав емкостью 200 *мл* помещено 60 *мл* 20%-ной азотной кислоты и 5,0 *г* смеси монохлортолуолов, полученных хлорированием толуола. Содержимое автоклава перемешивалось при 200° в течение 1 $^1/_2$ *ч*. После охлаждения из реакционной массы отфильтровано 4,0 *г* (65%) смеси орто- и парахлорбензойных кислот. Выделение чистых кислот проводилось путем разделения их кальциевых солей следующим образом. 2,0 *г* полученной смеси кислот растворялись в водном аммиаке, раствор фильтровался и кипятился до удаления избытка аммиака (по запаху). К раствору аммонийных солей прибавлялся раствор чистого хлористого кальция. При этом выделялась более трудно растворимая в воде кальциевая соль парахлорбензойной кислоты, которая после отделения подкислялась разбавленной соляной кислотой. Таким образом выделено 1,1 *г* чистой парахлорбензойной кислоты с т. пл. 238—240°, не давшей депрессии с известным образцом. Из оставшегося маточного раствора кальциевой соли, путем упаривания до малого объема, выделена кальциевая соль ортохлорбензойной кислоты, из которой после тщательной промывки спиртом

для удаления остатков соли пара-кислоты, подкислением разбавленной соляной кислотой выделялась ортохлорбензойная кислота с т. пл. 137—138° (из воды).

б) При окислении в аналогичных условиях из 5,0 *г* смеси монохлорэтилбензолов и 70 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 4,26 *г* (77%) смеси хлорбензойных кислот.

в) Из 5,0 *г* смеси монохлоризопропилбензолов и 75 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 3,5 *г* (70%) смеси хлорбензойных кислот. И в том и в другом случае из полученных смесей выделялись орто- и парахлорбензойные кислоты описанным выше способом.

Окисление бромпроизводных ароматических углеводородов

а) Во вращающийся автоклав емкостью 200 *мл* помещено 50 *мл* 20%-ной азотной кислоты и 5,0 *г* смеси монобромтолуолов. Содержимое автоклава перемешивалось при 200° в течение 1 $^1/_2$ *ч*. После охлаждения из реакционной массы отфильтровано 2,73 *г* бромбензойных кислот. Упариванием маточного раствора получено еще 1,69 *г* бромбензойных кислот. Меньшая разница в растворимости орто- и парабромбензойных кислот, чем, например, в случае нитробензойных кислот, приводит к тому, что отфильтрованная бромбензойная кислота содержит значительное количество орто-изомера, в то время как продукт, выделенный из маточного раствора, сильно загрязнен пара-изомером. Общий выход бромбензойных кислот 4,42 *г* (75%). При перекристаллизации из 2,73 *г* отфильтрованной кислоты получено 1,63 *г* парабромбензойной кислоты с т. пл. 248—250° (из разбавленной уксусной кислоты), не давшей депрессии с известным образцом. Выделение из 1,69 *г* бромбензойных кислот, полученных упариванием маточного раствора, чистой ортобромбензойной кислоты связано с длительной очисткой посредством перевода в ту или иную соль и многократной перекристаллизации. Полученная нами путем очистки через серебряную соль и многократной перекристаллизации из воды ортобромбензойная кислота имела т. пл. 143—145° (по литературным данным ортобромбензойная кислота плавится при 147—148°).

б) При окислении в аналогичных условиях из 5,0 *г* смеси монобромэтилбензолов и 60 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 3,72 *г* (69%) смеси орто- и парабромбензойных кислот (2,31 *г* при фильтровании и 1,41 *г* при упаривании маточного раствора).

в) Из 5,0 *г* смеси монобромизопропилбензолов и 70 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 3,57 *г* (71%) смеси орто- и парабромбензойных кислот (2,82 *г* при фильтровании и 0,75 *г* из маточного раствора). И в том и в другом случае из полученных смесей выделялись чистые орто- и парабромбензойные кислоты описанным выше способом.

Окисление хлорметильных производных галоидбензолов

а) Из 5,0 *г* смеси хлорметильных производных фторбензола, получающейся при его хлорметилировании [5], и 80 *мл* 20%-ной азотной кислоты нагреванием при 200° в течение 1,5 *ч* получено 4,29 *г* парафторбензойной кислоты, выделенной фильтрованием реакционной массы, с т. пл. 182—183,5° (из воды) и не давшей депрессии с известным образцом. Из маточного раствора выделено 0,22 *г* ортофторбензойной кислоты с т. пл. 118—120° (из воды). По литературным данным ортофторбензойная кислота плавится при 120°. Общий выход кислот 93%.

б) При окислении в аналогичных условиях из 5,0 *г* смеси хлорметильных производных хлорбензола, получающейся при его хлорметилировании [5], и 75 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 4,11 *г* (84,5%) смеси хлорбензойных кислот, из которой описанным выше методом были выделены орто- и парахлорбензойные кислоты.

в) При окислении 5,0 *г* смеси хлорметильных производных бромбензола, получающейся при его хлорметилировании [5] при помощи 70 *мл* 20%-ной азотной кислоты, получено 3,3 *г* (68%) смеси бромбензойных кислот (3 *г* при фильтровании и 0,3 *г* при упаривании маточного раствора). Из полученных смесей описанным выше методом были выделены чистые орто- и парабромбензойные кислоты.

Окисление бромметильных производных ароматических углеводородов

а) Во вращающийся автоклав емкостью 200 *мл* помещено 5,0 *г* смеси бромметильных производных толуола, полученной при его бромметилировании [6], и 90 *мл* 10%-ной азотной кислоты. Содержимое автоклава перемешивалось при 200° в течение 1 $^1/_2$ *ч*. После охлаждения из реакционной массы отфильтровано 1,73 *г* терефталевой кислоты. Из маточного раствора путем упаривания до малого объема выделен 1,0 *г* фталевой кислоты, которая после перекристаллизации из 5%-ной соляной кислоты 15-минутным кипячением с анилином переводилась в анилид с т. пл. 205—207° (из метанола), не дающий депрессии с известным образцом. Суммарный выход кислот 61%. Окислением в аналогичных условиях бромметильных производных этилбензола и кумола [6] получены следующие результаты.

б) При окислении 5,0 *г* смеси бромметильных производных этилбензола при помощи 90 *мл* 10%-ной азотной кислоты выделено 2,5 *г* терефталевой кислоты и 0,79 *г* фталевой кислоты, превращенной в анилид с т. пл. 206—208°. Суммарный выход кислот 81%.

в) Из 5,0 *г* смеси бромметильных производных кумола и 60 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 2,91 *г* терефталевой кислоты и 0,12 *г* фталевой кислоты. Суммарный выход кислот 78%. Во всех случаях полученная терефталевая кислота идентифицировалась через ее диметиловый эфир, имеющий т. пл. 141—142° и не дающий депрессии с известным образцом.

ВЫВОДЫ

Разбавленная азотная кислота при температуре около 200° гладко окисляет боковые цепи в самых разнообразных ароматических соединениях и при этом получаются с высокими выходами (70—90%) соответствующие ароматические кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов и А. В. Семеновский, ДАН 99, 1003 (1954).
2. L. A. Burrows, R. M. Cavanaugh, W. M. Nagle, Ам. пат. 2636899; C. A. 48, 4591 (1954). R. M. Cavanaugh, C. B. Fiack, R. H. Weir, Ам. пат. 2647141; C. A. 48, 8263 (1954); E. B. Bengtsson, Швед. пат. 140411; C. A. 48, 8262 (1954).
3. E. B. Bengtsson, Acta Chem. Scand. 9, 832 (1955).
4. J. Lichtenberger, P. Muller, M. Huguet, Bull. Soc. Chim., № 10, C 45—C 46 (1953); Gy. Olah, A. Pavlath, J. Kuhn, Acta chim. Acad. Sci. hung. 7, 85 (1955).
5. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 100.
6. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 212.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

А. Д. ПЕТРОВ, О. М. НЕФЕДОВ и В. Д. ВОРОБЬЕВ

СИНТЕЗ И ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА 1-АЛКИЛНАФТАЛИНОВ И ИХ ДЕКАГИДРОПРОИЗВОДНЫХ

Хотя синтез нормальных 1-алкилнафталинов и проходит в условиях обычной (одностадийной) реакции Вюрца-Фиттига, однако даже не со всеми н. алкилгалогенидами эта реакция протекает успешно, причем выходы 1-н. алкилнафталинов, как правило, уменьшаются с ростом длины алифатического радикала. Так, если 1-н. амилнафталин образуется при взаимодействии 1-бромнафталина с н.амилбромидом в присутствии натрия с выходом 45%, то выход 1-н. гексилнафталина в этой реакции составляет уже 30% [1], а 1-н.октилнафталина — всего 11%. Несколько особняком стоит лишь выход 1-н.бутилнафталина, составляющий всего лишь 11,4% [1], по-видимому, вследствие большой склонности н. бутилгалогенида к конденсации по схеме Вюрца в н. октан.

Поставив перед собой задачу синтеза разветвленных 1-алкилнафталинов, мы должны были использовать в синтезе галоидалкилы первичные, но разветвленные, а также вторичные и третичные алкилгалогениды. Однако эти последние, как было установлено нами на примере 3-хлор-3-метилгептана, в указанных выше условиях полностью отщепляли HCl. В случае первичного, но разветвленного галоидалкила — 1-бром-2-этилгексана — получить 1-(2′-этилгексил)-нафталин с удовлетворительным выходом по обычной методике реакции Вюрца-Фиттига (одновременное приливание эквимолекулярной смеси галогенидов к избытку щелочного металла) не удалось, несмотря на использование для этой цели различных металлов, растворителей и разнообразных условий синтеза (табл. 1).

Таблица 1

№ опыта	$1\text{-}C_{10}H_7X$	Металл	Растворитель	Температура опыта в °C	Выходы продуктов реакции в %: 1-(2-этилгексил)-нафталин	нафталин	5,8-диэтилдодекан	1,1-динафтил
1	$1\text{-}C_{10}H_7Br$	Магний	Эфир	35	Следы	75	3,5	6
2	$1\text{-}C_{10}H_7Cl$	Литий	Эфир	35	Следы	84	Следы	2
3	$1\text{-}C_{10}H_7Br$	Литий	Бензол	80	3	12	2,5	4
4	$1\text{-}C_{10}H_7Br$	Натрий	Эфир	35	4	37	33	51
5	$1\text{-}C_{10}H_7Br$	Натрий	Эфир	0—35	6	39	48,5	57
6	$1\text{-}C_{10}H_7Cl$	Натрий	Эфир	0—35	9	30	26,5	52
7	$1\text{-}C_{10}H_7Cl$	Натрий	Эфир	15—20	8	45	28	42
8	$1\text{-}C_{10}H_7Cl$	Калий	Эфир	35	3,5	65	3,5	5
9	$1\text{-}C_{10}H_7Cl$	Калий	Гептан	22	4,5	37	9	33,5
10	$1\text{-}C_{10}H_7Br$	Калий	Гептан	17	6	22	4	17

Выход соответствующего алкилнафталина во всех опытах, даже в случае калия, не превышал нескольких процентов (0—9%), тогда как основными продуктами реакции были нафталин и динафтил. Интересно отметить, что в опытах с применением калия значительная часть исходных $1\text{-}C_{10}H_7X$ (18—32%) и 1-бром-2-этилгексана (40—70%) не подвер-

Таблица 2

Углеводород	Состав	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	Т. заст. (пл.) в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		ΔMR	Элементарный анализ			
						найдено	вычислено		найдено		вычислено	
									C	H	C	H
1-н. Октилнафталин *	$C_{18}H_{24}$	182 (7,5) 171 (4,5)	—2 (крист.) т. пл.	1,5527	0,9413	81,63	78,59	3,04	89,82 89,80	10,08 10,16	89,94	10,06
1-Вторично-октилнафталин	$C_{18}H_{24}$	173 (8,5)	—60 (стекло)	1,5506	0,9389	81,63	78,59	3,04	89,98 89,77	10,14 10,11	89,94	10,06
1-(2′-этилгексил)-нафталин	$C_{18}H_{24}$	161,5 (4)	—44,5 (стекло)	1,5539	0,9466	81,37	78,59	2,78	89,98 90,08	10,01 10,17	89,94	10,06
1 (1-Метил-1′-этиламил)-нафталин	$C_{18}H_{24}$	144 (3,5)	—38 (стекло)	1,5518	0,9613	79,78	78,59	1,28	89,91 89,77	10,22 10,20	89,94	10,06
1-н.Октилдекалин **	$C_{18}H_{34}$	157 (4,5)	—14,5 (крист.) т. пл.	1,4750	0,8689	81,15	80,92	0,23	86,28 86,22	13,68 13,63	86,32	13,68
1-Вторично-октилдекалин	$C_{18}H_{34}$	160,5—161 (8)	—68 (стекло)	1,4762	0,8709	81,14	80,92	0,22	86,34 86,19	13,57 13,60	86,32	13,68
1-(2-Этилгексил)-декалин	$C_{18}H_{34}$	155 (8,5)	—55,5 (стекло)	1,4769	0,8739	80,97	80,92	0,05	86,20 86,42	13,59 13,69	86,32	13,68
1-(1′-Метил-1′-этиламил)-декалин	$C_{18}H_{84}$	145—146 (5)	—42 (стекло)	1,4837	0,8859	80,84	80,92	—0,08	86,19 86,14	13,69 13,67	86,32	13,68

* Литературные данные [4]: т. кип. 197°(12 мм); n_D^{20} 1,5532; d_4^{20} 0,9401; ν_{20}=13,8 сст.

** Литературные данные [5]: т. кип. 182°(10 мм); 149°(1 мм); n_D^{20} 1,4761; d_4^{20} 0,8720; ν_{20}=13,26 сст.

галась в синтезе вообще никаким изменениям. Аналогичная картина имела место и в опыте № 3 — с литием в кипящем бензоле. Лишь проведением реакции Вюрца-Фиттига в две стадии с применением 1-хлорнафталина и металлического лития, т. е. в условиях, описанных для синтеза 1-метилнафталина [2, 3], нам удалось поднять выход 1-(2′-этилгексил)-

Таблица 3

Углеводород	Кинематическая вязкость ν в *сст*								Ссылка на литературу
	20°	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°	
(нафталин) $-n-C_8H_{17}$	13,82	5,00	2,80	1,85	1,34	1,05	0,88	0,76	
(нафталин) $-CH(CH_3)-n-C_6H_{13}$	14,87	5,14	2,82	1,80	1,29	0,98	0,79	0,68	
(нафталин) $-CH_2-CH(C_2H_5)-n-C_4H_9$	26,32	6,50	3,21	1,93	1,34	1,00	0,83	0,72	
(нафталин) $-C(CH_3)(C_2H_5)-n-C_4H_9$	36,10	7,85	3,70	2,25	1,48	1,14	0,90	0,76	
(нафталин) $-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$	62,36	8,85	4,68	3,05	—	—	—	—	Андреев [6]
(декагидронафталин, H H) $-n-C_8H_{17}$	11,24	4,59	2,74	1,86	1,37	1,18	0,91	0,77	
(декагидронафталин, H H) $-CH(CH_3)-n-C_6H_{13}$	12,57	4,6	2,76	1,79	1,30	1,02	0,82	0,71	
(декагидронафталин, H H) $-CH_2-CH(C_2H_5)-n-C_4H_9$	14,38	4,97	2,79	1,79	1,32	1,02	0,85	0,73	
(декагидронафталин, H H) $-C(CH_3)(C_2H_5)-n-C_4H_9$	20,68	5,87	3,11	1,95	1,37	1,04	0,86	0,73	

нафталина до 35%. Замена 1-хлорнафталина соответствующим бромидом в тех же условиях привела к снижению выхода алкилнафталина до 21% — за счет увеличения скорости образования динафтила (62% против 32% в случае хлорнафталина). Подобным же образом, обработкой 1-нафтиллития, приготовленного из 1-хлорнафталина и металлического лития соответствующими алкилбромидами, были синтезированы 1-н. бутилнафталин (44%), 1-н. гексилнафталин (40%), 1-н. октилнафталин (45%) и 1-вторично-октилнафталин (15%). Соответствующий алкилнафталин был

получен при взаимодействии 1-нафтиллития даже с третичным галогенидом — 3-хлор-3-метилгептаном (выход 10%). Отсутствие каких-либо изомерных превращений в условиях литийорганического синтеза алкилнафталинов нами было показано на примере 1-вторично-октилнафталина. Свойства углеводорода, приготовленного действием 2-бромоктана на 1-нафтиллитий, были полностью идентичны свойствам 1-вторично-октилнафталина, синтезированного по реакции Гриньяра, исходя из бромистого н. гексилмагния и метил-1-нафтилкетона.

В результате исследования была приготовлена серия (четыре) изомерных 1-октилнафталинов, которые гидрированием над никелем Ренея при температуре 170—190° и начальном давлении водорода 100—150 *атм* были переведены в соответствующие 1-алкилдекагидронафталины. Свойства полученных углеводородов сведены в табл. 2 и 3.

Все углеводороды изостроения застывали в стекла, тогда как 1-н. октилнафталин и продукт полного гидрирования его закристаллизовывались. Однако следует отметить, что и эти вещества при быстром охлаждении застекловывались при температурах соответственно —65° и —75°. Во всех случаях 1-алкилдекалины, как и следовало ожидать, имели более низкие температуры застывания (плавления) — в среднем на 10° — и меньшую вязкость, нежели отвечающие им углеводороды нафталинового ряда.

Из табл. 3 видно, что среди алкилнафталинов или их пергидрюров с равным числом углеродных атомов в боковой цепи большей вязкостью обладают углеводороды изостроения, причем вязкость увеличивается пропорционально числу третичных и особенно четвертичных атомов углерода в боковой цепи. Однако с ростом температуры разница в вязкостях значительно сокращается, а при температурах 125° и выше практически вообще исчезает.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чистые 1-хлор- и 1-бромнафталины были выделены из технических продуктов двукратной фракционировкой в вакууме на колонке в 15 теоретических тарелок и очищены от примеси соответствующих 2 изомеров кристаллизацией из абсолютного этилового спирта при —15÷÷—20°. Используемые в синтезе 1-алкилнафталинов бромистые алкилы получались насыщением сухим HBr соответствующих спиртов при температуре 100—120° и после обработки конц. H_2SO_4 перегонялись на колонке эффективностью в 15 теоретических тарелок. 3-хлор-3-метилгептан [т. кип. 63,5—65° (27 *мм*); n_D^{20} 1,4320; по литературным данным [7]: т. кип. 64—65° (27 *мм*); n_D^{20} 1,4314] был приготовлен обработкой сухим HCl (0°, 12 *ч*) 3-метилгептанола-3, синтезированного по реакции Гриньяра из бромистого н. бутилмагния и метилэтилкетона.

Все опыты проводились в атмосфере сухого азота.

1. Одностадийный синтез 1-н. бутилнафталина по Вюрцу-Фиттигу

В литературе имеются противоречащие данным Бейли, Пикеринга и Смита [1] указания Андреева [6] на то, что замена натрия литием и в условиях одностадийного синтеза Вюрца-Фиттига якобы значительно повышает выход 1-н. бутилнафталина. Однако приводимые им свойства этого углеводорода (см. строку 1 в табл. 4) позволили нам усомниться в чистоте полученного Андреевым углеводорода, а следовательно, и в правильности его вывода о выходе последнего.

И действительно, при точном воспроизведении эксперимента Андреева 1-н. бутилнафталин был получен нами лишь с 11%-ным выходом, при достаточно хорошем в этом случае совпадении свойств полученного угле-

Таблица 4

Свойства 1-н.бутилнафталина

Выход в %	Т. кип. в °C (p в *мм* рт.ст.)	Т. пл. в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Ссылка на литературу
~40 (на сырой продукт)	286—287 113—114 (2)	—64 (т. заст.)	1,5722	0,9622	Андреев [6]
11	113 (3)	—22÷—23	1,5810	0,9743	
11,4	289 (760) 157 (20)	—22	1,5811	0,977	Бейли и др. [1]
—	289,3 (760)	—19,76	1,5819	0,9767	Хипшер, Уайз [8]

водорода (и, в частности, температуры плавления) со свойствами 1-н. бутилнафталина, приводимыми Бейли и Хипшером

Найдено %: C 91,14; 91,20; H 8,75; 8,69
$C_{14}H_{16}$. Вычислено %; C 91,25; H 8,75

2. Синтез 1-(2′-этилгексил)нафталина и 1-н. октилнафталина по схеме Вюрца — Фиттига

К 0,6 *г*-атома щелочного металла (магния соответственно 0,3 *г*-атома) в 100 *мл* абсолютного растворителя приливалась в течение 1 *ч* при энергичном перемешивании смесь 0,2 *мол* 1-нафтилгалогенида и 0,2 *мол* (39 *г*) 1-бром-2-этилгексана, после чего перемешивание при температуре опыта продолжалось еще 12 *ч*. Реакционная смесь обрабатывалась сначала метиловым спиртом, затем 5-%-ной H_2SO_4. Продукты реакции разделялись фракционировкой на колонке в 15 теоретических тарелок, вначале при атмосферном давлении (до 200°), а потом под вакуумом. Результаты опытов сведены в табл. 1 (выходы приведены из расчета на сырой продукт).

Аналогичным образом, из 62,1 *г* (0,3 *мол*) 1-бромнафталина, 66,4 *г* (0,34 *мол*) 1-бромоктана и 41 *г* натрия в 200 *мл* абсолютного эфира было получено (2 *ч* приливания при 10° с последующим перемешиванием сначала при комнатной температуре — 3 *ч*, а затем при температуре кипения эфира — еще 3 *ч*) 7,9 *г* (11%) 1-н. октилнафталина. Кроме того, из продуктов реакции были выделены нафталин (65%) н. гексадекан (30%) и 1,1-динафтил (20%).

3. Синтез 1-алкилнафталинов по измененной методике реакции Вюрца — Фиттига — алкилированием 1-нафтиллития первичными, вторичными и третичными алкилгалогенидами

В колбу к 7 *г* (1 *г*-атом) измельченного лития в 200 *мл* абсолютного эфира было прилито 3—5 *мл* 1-хлорнафталина от общего количества последнего в 65 *г* (0,4 *мол*), и содержимое нагревалось при перемешивании до начала реакции. Затем добавлялось в течение 105 *мин* остальное количество 1-хлорнафталина, растворенное в 150 *мл* абсолютного эфира. Содержимое колбы перемешивалось при комнатной температуре еще 1 *ч*, после чего прибавлялся в течение 105 *мин* раствор 0,8 *мол* соответствующего галоидалкила в 150 *мл* абсолютного эфира. Реакционная смесь перемешивалась сначала при комнатной температуре (2—3 *ч*), а затем при температуре кипения эфира (7—10 *ч*) и обрабатывалась 10%-уксусной кислотой. Продукты реакции фракционировались в вакууме. Выделенный 1-алкилнафталин очищался двукратной перегонкой под вакуумом над металлическим натрием. Свойства полученных 1-алкилнафталинов и их пергидрюров приведены в табл. 2 и 3.

4. Синтез 1-вторично-октилнафталина, исходя из метил-1-нафтилкетона и бромистого н.гексилмагния

К эфирному раствору н.гексилмагнийбромида, приготовленному из 6,1 *г* (0,25 *г*-атома) магниевых стружек и 36,4 *г* (0,22 *мол*) 1-бромгексана, было добавлено в течение 45 *мин* 18 *г* (0,1 *мол*) метил-1-нафтилкетона [т. кип. 162—162,5° (14 *мм*); n_D^{20} 1,6287; d_4^{20} 1,1200; литературные данные [9]: т. кип. 170—170,5° (20 *мм*); $n_D^{21,5}$ 1,6280; $d_4^{21,5}$ 1,1171] в 50 *мл* абсолютного эфира. Реакционная смесь перемешивалась 2 ½ *ч* при комнатной температуре, затем 10 *ч* при 35°, после чего разлагалась смесью хлористого аммония со льдом. Разгонкой в вакууме была выделена фракция (15 *г*) с т. кип. 160—163° (4,5 *мм*), представлявшая собой 2-(1′-нафтил)-октен с незначительной примесью 2-(1′-нафтил)-октанола-2. Нагреванием выделенной фракции с 1,5 *г* безводного $CuSO_4$ (1 *ч*; 175°) был получен после разгонки над натрием чистый 2-(1′-нафтил)октен; выход 14,5 *г* (60%); т. кип. 163,5—164° (5,5 *мм*); n_D^{20} 1,5661; d_4^{20} 0,9532

Найдено %: C 90,57; 90,62; H 9,34; 9,35
$C_{18}H_{22}$. Вычислено %: C 90,69; H 9,31

Полученный 2-(1′-нафтил)октен гидрированием над никелем Ренея был переведен в 2-(1′-нафтил)октан; т. кип. 162,5° (6 *мм*); n_D^{20} 1,5518; d_4^{20} 0,9396

Найдено %: C 90,10; 90,00; H 10,04; 10,03
$C_{18}H_{24}$. Вычислено %: C 89,94; H 10,06

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что двухстадийный литийорганический синтез 1-алкилнафталинов (через 1′-нафтиллитий) дает значительно более высокие выходы последних, нежели проведение реакции по обычной схеме Вюрца-Фиттига, даже и при применении калия. Показана возможность использования в этого рода литийорганическом синтезе 1-алкилнафталинов — вторичных и третичных галоидалкилов.

2. Найдено, что среди впервые синтезированных изомерных 1-октилнафталинов и их декагидропроизводных вязкость увеличивается пропорционально числу третичных и особенно четвертичных атомов углерода в боковой цепи.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bailey, G. Pickering, J. Smith J. Inst. Petrol. **35**, 103 (1949).
2. V. Vesely, F. Stursa, Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie **4**, 139 (1932); Цит. по С. **1932**, I, 3060.
3. H. Gilman, F. Moore, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1843 (1940).
4. H. Luther, G. Wächter, Ber. **82**, 161 (1949).
5. B. Elsner, J. Inst. Petrol. **40**, 161 (1954).
6. Д. Н. Андреев, ЖОХ **17**, 1645 (1947).
7. F. Whitmore, D. Badertsher, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1559 (1933)
8. H. Hispher, P. Wise, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1747 (1954).
9. F. Krollpfeiffer, Ann. **430**, 199 (1923).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

Е. И. ТИНЯКОВА, Б. А. ДОЛГОПЛОСК и В. Н. РЕЙХ

ОКИСЛИТЕЛЬНО—ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

СООБЩЕНИЕ 6. СИСТЕМЫ С УЧАСТИЕМ КИСЛОРОДА ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

При изучении действия окислительно-восстановительных систем, состоящих из перекисей и различных восстановителей, на растворы каучука было установлено, что в атмосфере инертного газа все они вызывают процесс структурирования; в присутствии кислорода те же системы эффективно инициируют процесс окислительной деструкции [1]. Оба эти процесса идентичны по своей природе конкурирующим цепным реакциям полимеризации и окисления. Соотношение между ними определяется в первую очередь концентрацией кислорода.

Настоящее сообщение посвящено изучению эффективности и механизма действия окиситeльно-восстановительных систем, в которых образование начальных активных центров обусловлено реакцией кислорода с различными восстановителями. Развитие цепи в этом случае всегда протекает в условиях избытка кислорода, что обеспечивает подавление процессов структурирования. Существенно, что в системах подобного типа инициирование должно осуществляться за счет радикалов с реакционным центром у кислорода ($HO^{\cdot}$ или $HO^{\cdot}_2$), что может в значительной мере определить природу первичных реакций с полимером (разрыв C — C-связи, отрыв атома водорода или присоединение к C = C-связи).

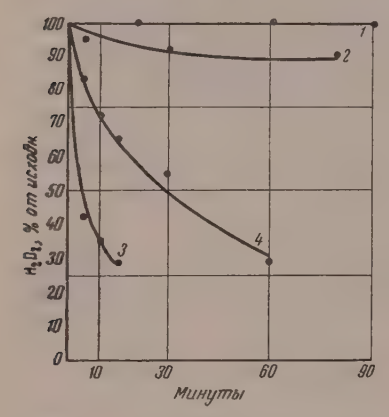
Состав систем и эффективность их действия

Деструкция полимеров под влиянием перекиси водорода. Известно, что некоторые соединения типа полифенолов, диенолов, оксикетонов, гидразосоединения и другие способны в соответствующих условиях окисляться молекулярным кислородом с образованием перекиси водорода [2—4]. Окисление гидразобензола, 2-этилгидроксиантрацена рекомендуется в качестве метода получения высококонцентрированной перекиси водорода [2,3]. Во многих случаях перекись водорода не удается обнаружить в качестве промежуточного продукта вследствие ее быстрого разрушения в результате взаимодействия с субстратом или воздействия тяжелых металлов [5].

В связи с возможным образованием перекиси водорода в качестве промежуточного продукта окисления представлялось необходимым изучить предварительно кинетику распада перекиси водорода в углеводородных средах и характер ее действия на растворы каучуков. Фиг. 1. иллюстрирует полученные нами данные по кинетике распада H_2O_2 в растворе (смеси 77% толуола и 23% пиридина). В отсутствие восстановителей и солей железа перекись водорода устойчива при 50°. Введение небольших количеств нафтената железа (0,2 мол.% по отношению к перекиси водорода) вызывает довольно интенсивный распад перекиси. Скорость распада

сильно увеличивается с повышением концентрации нафтената окисного железа. Этот процесс протекает весьма интенсивно также при температуре 20° (кривая *4*).

Приведенные данные показывают, что в отличие от органических гидроперекисей, распадающихся в углеводородных растворах под влиянием нафтената окисного железа только при сравнительно высоких температурах (выше 70°), распад перекиси водорода в тех же условиях протекает при температуре 20°. Распад перекиси водорода в углеводородных растворителях под влиянием нафтената окисного железа инициирует процесс деструкции каучука в растворе при 50° (фиг. 2). В отсутствие нафтената железа деструкция бутадиенового каучука СКВ почти не имеет места (кривая *1*). Введение 10 мол.% нафтената железа по отношению к перекиси водорода приводит к быстрому понижению вязкости раствора (кривая *2*). Деструкция дивинилстирольного каучука, содержащего в своем составе небольшое количество соли железа, также протекает весьма интенсивно (кривая *3*).



Фиг. 1. Влияние нафтената Fe^{3+} на кинетику распада H_2O_2 в углеводородном растворе: *1* — 50°; без нафтената Fe^{3+}; *2* — 50°; 0,2 мол.% нафтената Fe^{3+}; *3* — 50°; 1,0 мол.% нафтената Fe^{3+}; *4* — 20°, 1,0 мол % нафтената Fe^{3+}

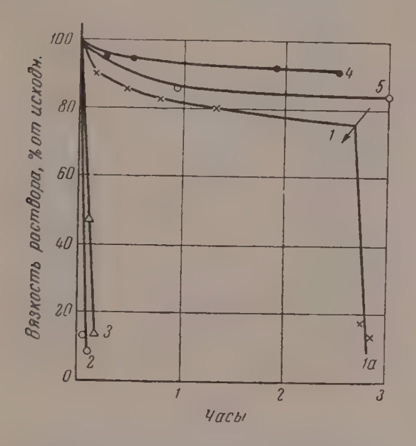
Фиг. 2. Деструкция дивинилового (*1*, *2*) и дивинилстирольного (*3*) каучуков в растворе в присутствии перекиси водорода при 50°: *1* — H_2O_2; *2* — H_2O_2 + 20 мол.% нафтената Fe^{3+}; *3* — H_2O_2

Таким образом, возникающие при распаде перекиси водорода свободные радикалы инициируют процесс деструкции ненасыщенных полимеров.

Образование перекиси водорода при окислении производных гидразина и эффект деструкции. Хотя фенилгидразин и его производные давно рекомендуются для ускорения процесса окислительной деструкции каучуков, механизм их действия оставался до сих пор невыясненным и им обычно приписывают чисто каталитическое действие [6]. Мы подошли к изучению этого вопроса, исходя из представлений, что инициирование процесса находится в прямой связи с реакцией окисления производных гидразина кислородом. Известно, например, что окисление гидразобензола в спиртовом или бензольном растворах протекает количественно с образованием перекиси водорода [2]. Нами при окислении гидразобензола в растворе этилбензола при 20° было найдено 22% (от теорет.) H_2O_2. Низкий выход H_2O_2 обусловлен ее распадом вследствие реакции с гидразобензолом. Введение нафтената железа приводит к некоторому ускорению поглощения кислорода, но при этом в продуктах реакции практически не обнаруживается перекиси водорода, что, очевидно, связано

с ее разрушением под влиянием нафтената железа. Нами установлено, что окисление фенилгидразина в углеводородном растворе молекулярным кислородом также ведет к образованию перекиси водорода. При 20° через час выход перекиси водорода составлял 40% от теорет. Введение нафтената железа и в данном случае приводит к резкому снижению выхода перекиси водорода вследствие ее распада.

Фенилгидразин и гидразобензол вызывают весьма эффективную деструкцию каучука в растворе в присутствии кислорода, как это следует



Фиг. 3. Деструкция дивинилового каучука СКВ в растворе под влиянием фенилгидразина (ФГ) и нафтената железа при 50°: *1* — ФГ; *2* — ФГ + 10 мол.% нафтената Fe^{3+}; *3* — ФГ + 10 мол.% нафтената Fe^{3+} + неозон Д (↓—момент введения нафтената Fe^{3+}); *4* — N_2, ФГ; *5* — N_2, ФГ + нафтенат Fe^{3+}

Фиг. 4. Деструкция дивинилстирольного каучука СКС — 30 в растворе в присутствии фенилгидразина (ФГ) и гидразобензола (ГБ) при 50°: *1* — ГБ + 10 мол.% нафтената Fe^{3+}; *2* — без добавок; *3*—ФГ + 10 мол.% нафтената Fe^{3+}

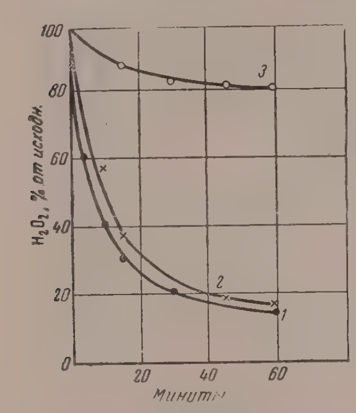
из данных фиг. 3 и 4. В присутствии фенилгидразина и кислорода деструкция бутадиенового каучука СКВ протекает с небольшой скоростью — через 2,5 *ч* вязкость раствора уменьшилась только на 24%. При дополнительном введении в систему нафтената железа в количестве 10 мол.% к фенилгидразину (отмечено стрелкой) вязкость раствора полимера резко падает (кривая *1*, *а*). Подобный же эффект наблюдается при одновременном введении в систему тех же количеств фенилгидразина и нафтената железа (кривая *2*). Введение в каучук ингибитора окислительных процессов — фенил-β-нафтиламина (в количестве 1%) не влияет на скорость деструкции (кривая *3*).

Кривые *4* и *5* (фиг. 3) иллюстрируют кинетику деструкции каучука в присутствии фенилгидразина и фенилгидразина в комбинации с нафтенатом железа в атмосфере азота. Некоторое незначительное понижение вязкости раствора, наблюдаемое в начале процесса, по-видимому, обусловлено влиянием следов перекиси и кислорода, присутствующих в каучуке. С очень большой скоростью под влиянием фенилгидразина и нафтената железа протекает деструкция дивинилстирольного каучука — через 5 *мин* вязкость раствора снизилась до 9% от первоначальной (фиг. 4, кривая *3*). Аналогичное действие оказывает и система, состоящая из гидразобензола и нафтената железа в присутствии кислорода (кривая *1* фиг. 4).

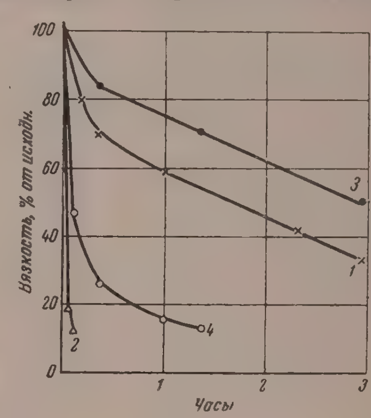
Таким образом, фенилгидразин и гидразобензол, окисляющиеся молекулярным кислородом с образованием перекиси водорода, вызывают эффективную деструкцию каучука в растворе. Сам акт окисления гидразо-

бензола и фенилгидразина с образованием перекиси водорода протекает без участия солей железа.

Обратимые системы, действующие с участием закисных солей металлов переменной валентности. а) Системы с участием диенолов. Диэтиловый эфир диоксималеиновой кислоты в углеводородном растворе весьма интенсивно поглощает кислород — при 50° реакция заканчивается за 6 *ч*. Реакция и в этом случае сопровождается образованием небольших количеств перекиси водорода. Через 2 *ч* при 20° выход ее со-



Фиг. 5. Кинетика взаимодействия H_2O_2 с восстановителями при 20°: *1* — H_2O_2 + 10 мол.% нафтената Fe^{3+}; *2* — H_2O_2+100 мол.% эфира диоксималеиновой кислоты *3* — H_2O_2 + 100 мол.% ГБ



Фиг. 6. Деструкция дивинилового (*1*, *2*) и дивинилстирольного (*3*, *4*) каучуков в растворе этилбензола под влиянием диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты (ДМК) при 50°; *1*, *3* — эфир ДМК; *2* — эфир ДМК + +10 мол.% нафтената Fe^{3+}; *4* — эфир ДМК + 5 мол.% нафтената Fe^{3+}

ставляет ~3,5% от теорет. Малый выход перекиси водорода при окислении диэтилового эфира ДМК объясняется ее распадом при взаимодействии с исходным диенолом. Этому способствует длительное время контакта компонентов в связи с малой скоростью окисления. При 20° при эквимолекулярном соотношении перекиси водорода и диенола через 10 *мин* в системе определяется только 57% перекиси (фиг. 5). Введение нафтената железа приводит к резкому увеличению скорости поглощения кислорода.

Система, содержащая диэтиловый эфир диоксималеиновой кислоты в присутствии кислорода, вызывает процесс деструкции каучука (фиг. 6), который развивается, очевидно, за счет промежуточных продуктов, возникающих при реакции образующейся перекиси водорода с эфиром, например по реакции

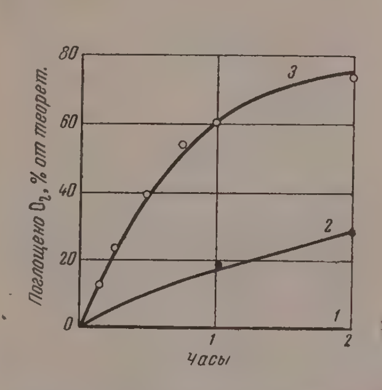
$$\begin{matrix} | \\ C-OH \\ \| \\ C-OH \\ | \end{matrix} + HO-OH \longrightarrow \begin{matrix} | \\ C-O^{\cdot} \\ \| \\ C-OH \\ | \end{matrix} + {}^{\cdot}OH + H_2O$$

Введение нафтената железа в раствор каучука приводит к резкому увеличению скорости деструкции (кривые *2* и *4*, фиг. 6).

б) Система с участием бензоина. В отличие от рассмотренных выше примеров бензоин при 50° в углеводородном растворе не окисляется кислородом (фиг. 7, кривая *1*). При введении 10 мол.% нафтената окисного железа по отношению к бензоину начинается эффективное поглощение кислорода (кривые *2* и *3*). Система с бензоином и нафте-

натом железа может быть эффективно применена для окислительной деструкции каучука в растворе (фиг. 8). При отсутствии нафтената железа (кривая *1*) не наблюдается ни поглощения кислорода, ни изменения вязкости раствора. Нафтенат железа сильно ускоряет деструкцию полимера (кривая *2*). Введение фенил-β-нафтиламина приводит к существенному уменьшению скорости поглощения кислорода и, соответственно, скорости деструкции (кривая *3*, фиг. 8).

Замедляющее действие фенил-β-нафтиламина на деструкцию каучука, вероятно, обусловлено образованием хиноидных продуктов окисления,



Фиг. 7. Кинетика окисления бензоина в растворе этилбензола при 50°: *1* — без нафтената Fe^{3+}; *2* — 10 мол.% нафтената Fe^{3+}; *3* — 100 мол.% нафтената Fe^{3}

Фиг. 8. Деструкция дивинилового каучука СКВ в растворе под влиянием бензоиновой системы при 50°: *1* — без добавок; *2* — бензоин + 10 мол.% нафтената Fe^{3+}; *3* — бензоин + 10 мол.% нафтената Fe^{3+} + неозон Д

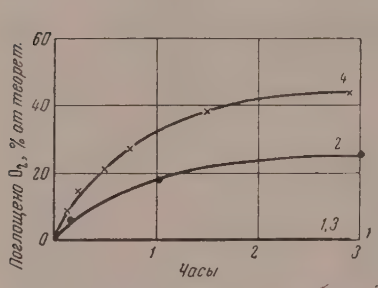
являющихся ингибиторами цепных радикальных процессов [7]. Необходимо отметить, что указанный амин не замедляет процесса деструкции в тех случаях, когда система содержит более сильные восстановители, как, например, фенилгидразин и эфир диоксималеиновой кислоты, что, по-видимому, объясняется восстановлением хиноидных продуктов окисления в бензоидные и устранением тем самым ингибирующего действия.

в) Системы с участием полифенолов. В качестве растворимого в углеводородах и совместимого с каучуком полифенола нами был выбран ди-трет. бутилгидрохинон

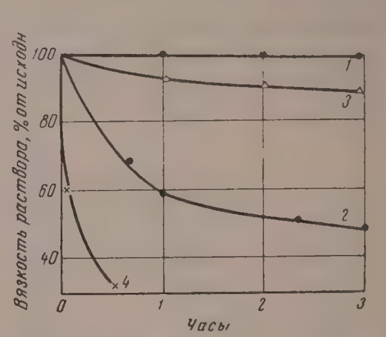
OH
—$C(CH_3)_3$
$(CH_3)_3C$
OH

Раствор его в этилбензоле при 50° кислорода не поглощает. Реакция начинается лишь при введении в систему нафтената железа (фиг. 9). В полном соответствии с этими данными система с ди-трет. бутилгидрохиноном активна в отношении окислительной деструкции каучука только в присутствии нафтената железа (фиг. 10]. Действительно, вязкость раствора дивинилстирольного каучука, содержащего только ди-трет. бутилгидрохинон, через 3 *ч* практически не изменилась, и лишь введение нафтената железа в количестве 10 мол.% по отношению к ди-трет. бутилгидрохинону приводит к сильному уменьшению вязкости раствора.

Система, содержащая меркаптосоединения. Для ускорения процесса термоокислительной пластикации каучуков обычно рекомендуется применение ряда меркаптосоединений — трихлортиофенола (ренацита № 2) меркаптобензотиазола (каптакса) и др. На примере трихлортиофенола

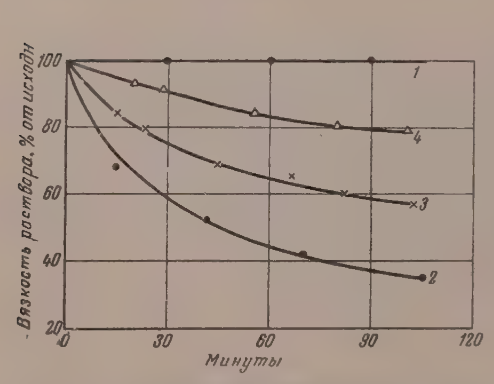


Фиг. 9. Кинетика окисления ди-трет. бутилгидрохинона (*1*, *2*) и трихлортиофенола (*3*, *4*) в растворе этилбензола при 50°: *1*, *3* — без нафтената Fe^{3+}; *2*, *4* — 10 мол.% нафтената Fe^{3+}

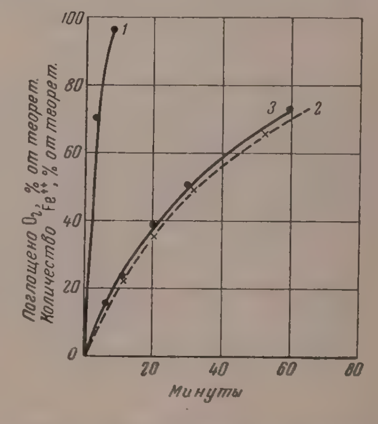


Фиг. 10. Кинетика деструкции дивинилстирольного каучука в растворе в присутствии ди-трет. бутилгидрохинона (*1*, *2*) и трихлортиофенола (*3*, *4*) при 50°; *1*, *3* — без нафтената Fe^{3+}; *2*, *4* — 10 мол.% нафтената Fe^{3+}

нами показано, что механизм их действия аналогичен механизму действия рассмотренных выше систем с участием бензоина и полифенолов. При 50° окисление трихлортиофенола протекает только в присутствии нафтената железа. Трихлортиофенол сравнительно легко восстанавливает нафтенат окисного железа в закисное. При температуре 20° через



Фиг. 11. Деструкция полиизобутилена в растворе в атмосфере кислорода (*1*, *2*) и азота (*3*, *4*): *1* — без добавок 50°; *2* — бензоин + нафтенат Fe^{3+}, 50°; *3* — перекись бензоила + эфир ДМК + 10 мол.% нафтената Fe^{3+} 20°; *4* — перекись бензоила + бензоин + 10 мол.% нафтената Fe^{3+}, 20°



Фиг. 12. Кинетика поглощения кислорода раствором нафтената закисного железа при 0° (*1*) и раствором этилбензола, содержащим эквивалентные количества бензоина и нафтената окисного железа при 40° (*2*). Кинетика восстановления нафтената окисного железа бензоином при 40° (*3*)

20 *мин* обнаруживается ≈30% закисного железа от теоретически возможного. В полном соответствии с данными по окислению трихлортиофенола деструкция каучука при 50° протекает только при совместном присутствии трихлортиофенола и нафтената железа.

Деструкция насыщенных полимеров. Окислительно-восстановительные системы с участием восстановителей и нафтената окисного железа инициируют процесс деструкции не только ненасыщенных, но и некоторых насыщенных полимеров, например полиизобутилена. Фиг. 11 иллюстрирует изменение вязкости раствора полиизобутилена при 50° в присутствии системы, содержащей бензоин, нафтенат железа и кислород. Процесс протекает только при совместном присутствии всех компонентов. В отсутствие одного из компонентов вязкость раствора не изменяется. Деструкция полиизобутилена, по-видимому, обусловлена распадом цепи по связи C — C при взаимодействии со свободными радикалами

$$\sim\!\!\sim\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2\sim\!\!\sim + R^{\cdot} \longrightarrow \sim\!\!\sim\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C^{\cdot}}}}} + RCH_2\sim\!\!\sim$$

Энергетическая выгодность реакции обусловлена образованием относительно стабильного третичного радикала. Вероятность разрыва C — C-связей основной цепи под влиянием алифатических радикалов в отсутствие кислорода была показана ранее [8, 9].

Нами показано, что подобный же эффект достигается окислительно-восстановительными системами при более низких температурах. В отсутствие кислорода системы, вызывающие структурирование ненасыщенных полимеров [1], приводят к деструкции полиизобутилена (фиг. 11). Такой эффект наблюдается при воздействии на растворы полиизобутилена перекиси бензоила в комбинации с бензоином или диэтиловым эфиром диоксималеиновой кислоты и нафтенатом железа (кривые *2*, *3*, фиг. 11).

Механизм действия систем, не содержащих перекисей

Настоящим исследованием установлено, что процесс деструкции полимеров с участием окислительно-восстановительных систем в ряде случаев протекает через стадию образования перекиси водорода, распадающейся под влиянием солей железа. Указанный тип систем характеризуется тем, что первая стадия окисления с образованием перекиси водорода не связана с участием солей железа. К этому типу относятся системы, содержащие гидразобензол, фенилгидразин и частично диенолы. Распад перекисей под влиянием окисных солей железа в углеводородных и водных средах протекает несравненно медленнее, чем под влиянием закисных солей. Например распад гидроперекиси изопропилбензола под влиянием окисных солей железа в водных растворах протекает с заметной скоростью только при температуре ~50°, в углеводородных средах при температуре ~100°. Распад той же гидроперекиси с участием закисных солей железа протекает практически мгновенно даже при температуре —70°. Хотя скорость распада H_2O_2 существенно отличается от скорости распада органических гидроперекисей, можно отметить, что и в этом случае реакция с Fe^{2+} протекает несравненно быстрее, чем с Fe^{3+}. Присутствие в системе восстановителей, способных с достаточной скоростью переводить Fe^{3+} в Fe^{2+}, должно поэтому привести к ускорению распада перекиси водорода

$$Fe^{2+} + HOOH \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\cdot}OH + HO^{-}. \qquad (1)$$

$$\text{Восстановитель} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}. \qquad (2)$$

С участием диенолов или гидрохинона реакция (2) в водных растворах протекает практически мгновенно. В углеводородном растворе эта реакция изучена нами на примере бензоина, диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты и трихлортиофенола. Восстановление весьма быстро протекает при температуре 20—50°. Непосредственная реакция между перекисью водорода и гидразобензолом, как было показано (фиг. 5), протекает

с значительно меньшей скоростью, чем реакция перекиси водорода с солями железа.

Исходя из этого, можно утверждать, что в системе, состоящей из восстановителя, перекиси водорода и солей железа, главным образом протекают реакции (1) и (2). В этом и состоит смысл ускоряющего влияния восстановителей в присутствии окисного железа на распад перекиси водорода в растворе.

В некоторых системах, например в системе, содержащей эфир диоксималеиновой кислоты, последний реагирует с перекисью водорода с достаточно большой скоростью. В этом случае, параллельно с основными реакциями (1) и (2), существенную роль приобретает реакция между органическим восстановителем и перекисью.

Ко второму типу относятся системы, в которых окисление протекает только с участием солей металлов переменной валентности. В этих системах, состоящих из восстановителя, соли окисного железа и кислорода, первым актом, несомненно, является реакция между восстановителем и Fe^{3+}, идущая с достаточно большой скоростью:

$$DH_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow D^{\cdot} + 2Fe^{2+} + 2H^+,$$

где DH_2 — восстановитель. Второй стадией является стадия окисления нафтената закисного железа, протекающая в растворе этилбензола с очень большой скоростью уже при 0°.

Скорость окисления нафтената закисного железа определяется, по-видимому, лишь скоростью диффузии кислорода. В условиях непрерывного перемешивания при 0° через 3 *мин* поглотилось 97% кислорода от теоретически возможного (фиг. 12). В тех же условиях растворы таких восстановителей, как бензоин, ди-трет.бутилгидрохинон и другие, в отсутствие железа кислород практически не поглощают. Это обстоятельство однозначно показывает, что реакция окисления таких восстановителей кислородом протекает только с участием солей железа.

Реакция восстановления окисного железа в закисное и является реакцией, определяющей общую скорость поглощения кислорода. Кинетическая кривая восстановления нафтената окисного железа бензоином в растворе этилбензола, при 40°, при соотношении 2 *мол* железа на 1 *мол* бензоина, совпадает с кинетической кривой поглощения кислорода раствором, содержащим те же количества реагирующих веществ (фиг. 12).

Окисление закисных солей железа, как полагают некоторые исследователи, приводит в промежуточных стадиях к образованию перекисных форм железа, обладающих более высоким окислительным потенциалом, чем трехвалентное железо. Брей и Горин [10] считают, что это промежуточное соединение соответствует формуле $Fe^{2+}O$. Не исключена возможность, как полагает Маншо [11], образования еще более активной перекиси в результате первичной реакции

$$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{2+}O_2.$$

Эти промежуточные соединения должны реагировать с восстановителями с большей скоростью, чем окисные соли (Fe^{3+}), с возникновением свободных радикалов

$$DH_2 + Fe^{2+}O \rightarrow DH^{\cdot} + Fe^{2+} + {}^{\cdot}OH$$

или

$$DH_2 + Fe^{2+}O_2 \rightarrow DH^{\cdot} + Fe^{2+} + HO_2^{\cdot}$$

В этих реакциях возникают те же свободные радикалы, какие образуются при распаде перекиси водорода под влиянием солей железа. Образование перекиси водорода в этом случае является вторичным процессом, протекающим в результате реакции $HO_2^{\cdot}$-радикала с восстановителем или путем рекомбинации двух $\cdot OH$-радикалов.

Таким образом, рассмотрение вопроса приводит нас к двум механизмам действия окислительно-восстановительных систем, состоящих из восстановителей, солей металлов переменной валентности и кислорода

1-й механизм

$$DH_2 \xrightarrow[1]{O_2} H_2O_2 \xrightarrow[2]{Fe^{3+}} HO^{\cdot} \text{ и } HO^{\cdot}_2;$$

2-й механизм

$$Fe^{3+} \xrightarrow[3]{DH_2} Fe^{2+} \xrightarrow[4]{O_2} Fe^{2+}O\ (Fe^{2+}O_2) \xrightarrow[5]{DH_2} HO^{\cdot}(HO^{\cdot}_2) + Fe^{2+}$$

Реакция (1) экспериментально доказана на примере фенилгидразина, гидразобензола и эфира диоксималеиновой кислоты. Реакция (2) изучена Габером [12]. Радикальная природа образующихся в этой реакции продуктов не вызывает в настоящее время особых сомнений. Реакция (3), как это было показано нами ранее, с большой скоростью протекает и в углеводородных средах [13]. Реакция (4), как показано настоящим исследованием, протекает в углеводородных средах весьма интенсивно, но образование в качестве промежуточных продуктов перекисных форм солей железа экспериментально не подтверждено. Реакции (5) между перекисной формой железа и восстановителем представляются несомненными, однако образование при этом перекиси водорода или свободных радикалов, соответствующих продуктам распада перекиси водорода, непосредственно экспериментально пока не доказано.

Первый механизм имеет место в случаях применения соединений типа фенилгидразина, гидразобензола и диенолов, которые образуют перекись водорода независимо от присутствия в системе солей железа. Второй механизм, возможно, является главным во всех других случаях, когда восстановители сами по себе не способны окисляться кислородом, а процесс протекает только с участием солей железа. Так могут действовать системы, содержащие бензоин, полифенолы, меркаптаны и другие восстановители, которые в отсутствие нафтената железа не окисляются.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что действие систем, содержащих каптакс и другие меркаптаны, не имеет принципиальных отличий от других рассмотренных выше систем. В присутствии растворимых в каучуке солей железа роль каптакса или ренацита или других восстановителей сводится главным образом к восстановлению их в закисные соли. Последние играют роль «переносчиков» кислорода по схемам, приведенным выше. Несмотря на то, что в настоящей работе приводятся только данные для растворов полимеров, применимость установленных закономерностей для действия систем в массе полимера была полностью нами доказана.

Проведенное исследование разъясняет механизм инициирования процесса, но не затрагивает вопроса о механизме деструкции полимерной цепи. Хотя деструкция полиизобутилена и ненасыщенных полимеров под влиянием свободных радикалов в отсутствие кислорода [8, 9] указывает на возможность прямой атаки свободных радикалов на С—С-связь, главным направлением первичной реакции во всех случаях является отрыв Н-атома от цепи. В присутствии кислорода должны преобладать реакции окисления

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO^{\cdot}_2,$$

ведущие к образованию в цепи гидроперекисных групп. Окислительный распад полимера может быть в основном связан с этим направлением реакции.

Полученные результаты раскрывают роль солей металлов переменной валентности в процессах старения полимеров. Развитие процесса начинается с восстановления окисных солей металлов в закисные. При низких тем-

пературах восстановителями могут быть различные примеси, а также фенолы и другие соединения, применяемые обычно для стабилизации полимеров. Пример с ди-трет. бутилгидрохиноном показывает, что в присутствии растворимых в углеводородах солей железа фенолы не предохраняют, а ускоряют развитие окислительного процесса. При более высоких температурах восстановителем является сама полимерная цепь, причем в этих случаях акт восстановления приводит к образованию радикалов, инициирующих процессы структурирования полимера или полимеризации мономеров [14]

$$\sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim + Fe^{3+} \xrightarrow{100^\circ} \sim \dot{C}H-CH=CH-CH_2\sim + Fe^{2+} + H^+.$$

Проведенная работа показала, что при подходящих условиях разнообразные окислительно-восстановительные системы в углеводородных средах при низких температурах могут инициировать цепные окислительные процессы. В связи с тем, что стадии образования начальных активных центров обычно определяют кинетику процесса окисления различных соединений, представляется принципиально возможным применять окислительно-восстановительные системы для инициирования разнообразных процессов окисления при низких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оценка действия окислительно-восстановительных систем на растворы каучука производилась путем измерения вязкости раствора. Опыты проводились в ампулах-вискозиметрах в среде кислорода. Диаметр капилляра — 2 *мм*; длина — 50 *мм*. Работа проводилась с техническими дивиниловым каучуком СКВ и дивинилстирольным каучуком СКС 30, содержащими неозон Д (фенил-β-нафтиламин). В некоторых случаях применялся дивиниловый каучук СКВ, не содержащий неозона Д. Концентрация каучука в растворе составляла 6—8% (среднее время истечения 5—8 *мин*). Раствор каучука, содержащий необходимое количество нафтената окисного железа, вводили в вискозиметр, заполненный кислородом и соединенный с газовой бюреткой, содержащей кислород. Вискозиметр помещали в термостат, где он непрерывно встряхивался. После измерения первоначального времени истечения в ампулу-вискозиметр вводили восстановитель. Концентрация восстановителя в растворе составляла 0,028 *г-мол/л*; концентрация нафтената железа 5—20 мол.% по отношению к восстановителю.

Для изучения образования перекиси водорода при окислении восстановителей через раствор его в этилбензоле, помещенный в сосуд с впаянной пористой пластинкой, пропускался ток кислорода; образующаяся перекись водорода непрерывно вымывалась водой и титровалась раствором перманганата.

ВЫВОДЫ

1. Изучен механизм действия различных окислительно-восстановительных систем, содержащих органические восстановители, соли железа и кислород, и показано, что в углеводородных средах они являются эффективным источником свободных радикалов при низких температурах.

2. Показана возможность применения таких систем для инициирования цепного процесса окислительной деструкции ненасыщенных и некоторых насыщенных полимеров при низких температурах.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
23. IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск и В. Н. Рейх, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 851.
2. J. H. Walton, G. W. Filson, J. Am. Chem. Soc. 54, 5228 (1932).
3. W. G. Gormley, Chem. Met. Eng, 53, № 4, 208 (1946); ЖХП, № 7, 29 (1947).
4. A. Bertho, C. Glück, Ann. 494, 159 (1932); S. Hussak, Z. Physiol. Chem. 247, 239 (1937).
5. Д. М. Михлин, Пероксиды и пероксидазы, Изд. АН СССР, М.— Л., 1948.
6. J. Williams, C. C. Smith., Ind. Eng. Chem. 27, 1317 (1935); Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, М., Госхимиздат, 1947, стр. 291.
7. Б. А. Долгоплоск, Д. Ш. Короткина и Г. А. Парфенова, Сб. докладов «Вопросы химической кинетики катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 303.
8. Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, С. Е. Бреслер и С. Я. Френкель, ЖОХ 26, 2201 (1956).
9. Л. М. Романов, Б. А. Долгоплоск и Б. Л. Ерусалимский, ДАН 105, 298 (1955).
10. W. C. Bray, M. H. Gorin, J. Am. Chem. Soc. 54, 2124 (1932).
11. W. Manchot, O. Willhelms, Ber. 34, 2479 (1901).
12. F. Haber, H. Weiss, Proc. Roy. Soc. A. 147, 332 (1934).
13. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск и М. Б. Рабинович, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 702.
14. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, ЖОХ 26, 2890 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. М. НАДЬ и К. А. КОЧЕШКОВ

ОБ ИЗБИРАТЕЛЬНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ПРИ ПОМОЩИ БОРГИДРИДА НАТРИЯ ПОЛИГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАНА

По Гэйлорду [1] боргидрид натрия не обладает восстанавливающим действием в отношении галоидных алкилов. Однако, как нам удалось показать в настоящей работе, полигалоидные соединения метана подвергаются такого рода восстановлению, причем реакция в зависимости от природы галоида протекает своеобразным избирательным образом.

Дибелер [2], восстанавливая при помощи $LiAlH_4$ такие галоидопроизводные, как CCl_4, $CHCl_3$, $CHBr_3$, CH_2Br_2, CH_2J_2, несмотря на мягкие температурные условия (−80° до +60°), не обнаружил в продуктах реакции ничего кроме метана. В отличие от этого восстановление нами при помощи боргидрида натрия полигалоидных соединений метана протекает следующим образом: четырехбромистый углерод гладко превращается в бромоформ (выход 74%) в водно-метанольной среде при 25—55°. Бромоформ же в условиях опыта восстановлению до бромистого метилена не подвергается. Можно, однако, в аналогичных условиях восстановить йодоформ до йодистого метилена (но не до йодистого метила). Интересно отметить, что подобного рода селективность отсутствует при применении мышьяковистокислого натрия как восстановителя. Нам удалось показать в свое время [3], что восстановление бромоформа до бромистого метилена идет совершенно аналогично восстановлению иодоформа в иодистый метилен [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Четырехбромистый углерод и боргидрид натрия. К 16,6 *г* (0,05 *мол*) четырехбромистого углерода, растворенного в 50 *мл* метанола, прибавлено в течение примерно 20—25 *мин* по каплям и при хорошем механическом перемешивании (ртутный затвор, обратный холодильник) в избытке раствор 2 *г* боргидрида натрия* в 15 *мл* воды с добавлением 2 *мл* 2*N* раствора едкого натра. Температура реакционной смеси быстро поднялась до 50°. Дальнейшее количество раствора $NaBH_4$ прибавлено при охлаждении (температура не выше 50°). Во время реакции через склянку Тищенко, замыкающую систему, выделяется газ — в основном водород с примесью летучих бороводородов. Реакционная смесь перемешивалась еще в течение часа (проба на присутствие боргидрида натрия отрицательна); содержимое колбы выливалось при перемешивании в 150 *мл* охлажденного до 0° 10%-ного раствора едкого натра. Выделившееся тяжелое слегка желтоватое масло отделяется, щелочной раствор экстрагируется эфиром, эфирный экстракт соединяется с маслом, промывается два раза ледяной водой и сушится над хлористым кальцием. Эфир отгоняется; остаток перегоняется; т. кип. 150—151°; температура кипения бромоформа по литературным данным 150,5°; вход 74% теории, считая на четырехбромистый углерод.

Йодоформ и боргидрид натрия. В аппаратуре, описанной выше, к 39,4 *г* (0,1 *мол*) йодоформа, суспендированного в 100 *мл* метанола, прибавлено по каплям при хорошем механическом перемешивании в течение 25 *мин* 3,8 *г* (избыток) боргидрида натрия в 35 *мл* воды с добавлением 5 *мл* 2 *N* раствора едкого натра. Температура реакционной смеси поднялась до 55°. Осадок йодоформа превратился постепенно в тяжелое желтоватое масло. Через склянку Тищенко происходило обычное выделение газа. К реакционной смеси добавлено еще 0,3 *г* боргидрида в 4 *мл* воды плюс 1 *мл* 2 *N* раствора едкого натра, и смесь для завершения процесса перемешивалась еще в течение полутора часов. После обработки, как описано выше, получено 22,8 *г* вещества с т. кип. 64—66° (11 *мм*); температура кипения йодистого метилена по литературным данным 66—70° (11—12 *мм*). Выход 85% от теории (считая на иодоформ).

ВЫВОДЫ

1. Впервые показано восстанавливающее действие боргидрида натрия в отношении галоидных алкилов на примере полигалоидных соединений метана, причем отмечен избирательный характер такого рода восстановления.

---

* 80—85%-ный препарат.

2. Четырехбромистый углерод превращен в бромоформ (выход 74%), а йодоформ — в йодистый метилен (выход 85%); следующая ступень восстановления в условиях опыта в обоих случаях не была констатирована.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
10.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. N. D. Gaylord, Recduction with complex metal hydrides. Interscience Publishers, London — N. Y., 1956, стр. 911.
2. V. Dibeler, J. of Research. 44, 363 (1950).
3. К. А. Кочешков, ЖРХО 60, 1191 (1928); ср. Синтезы органических препаратов, т. I, русск. перев. ИЛ, 1949, стр. 123.
4. V. Auger, C. r. 145, 810 (1907); 146, 1282 (1908); ср. «Синтезы органических препаратов», т. I, русск. перев., ИЛ, 1949, стр. 222.

Б. М. МИХАЙЛОВ и П. М. АРОНОВИЧ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 20. N-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕНИЛДИАМИНОБОРА и В-ФЕНИЛБОРАЗОЛЫ

При реакциях между фенилбордихлоридом и этиламином, анилином или диэтиламином получаются N-замещенные фенилдиаминобора (I).

$$C_6H_5BCl_2 + 4NHRR' = C_6H_5B(NRR')_2 + 2NHRR' \cdot HCl.$$

(I)

где $R = H;\ C_2H_5;\quad R' = C_2H_5;\quad C_6H_5$

При взаимодействии фенилбордихлорида и этиламина, наряду с фенилди(этиламино-бором (I, $R{=}H$; $R'{=}C_2H_5$), образуется также В-трифенил-N-триэтилборазол (II). Последний возникает, очевидно, при отщеплении молекулы этиламина от фенилди-(этиламино)бора. Действительно, при нагревании диамина наблюдается выделение этиламина и образование производного боразола

$$3C_6H_5B(NHC_2H_5)_2 \longrightarrow \text{B-трифенил-N-триэтилборазол: кольцо } (C_6H_5B{-}NC_2H_5)_3$$

(II)

При реакции фенилбордихлорида с анилином был выделен лишь фенилди(фениламино)бор (I, $R{=}H$; $R'{=}C_6H_5$). Последний при нагревании при температуре 260—270° также превращается с отщеплением анилина в соответствующее производное боразола — гексафенилборазол (III)

$$3C_6H_5B(NHC_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5B{-}NC_6H_5)_3$$

(III)

В-Трифенил-N-триэтилборазол и гексафенилборазол являются первыми представителями производных боразола с ароматическими заместителями при атомах бора. Из производных боразола с фенильными радикалами при атомах азота известен В-трихлор-N-трифенилборазол, полученный действием анилина на BCl_3 [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие этиламина на фенилбордихлорид. Фенилди(этиламино)бор (I, R = H R′=C_2H_5) и В-трифенил-N-триэтилборазол (II). К раствору 41,4 *г* (0,92 *мол*) этиламина в 60 *мл* бензола, охлажденному до —30°, прибавляли при энергичном перемешивании, в течение 20 *мин*, смесь 31,8 *г* (0,2 *мол*) фенилбордихлорида (полученного из эфира фенилборной кислоты и PCl_5) [2] и 30 *мл* бензола. Температуру реакционной смеси во время прибавления фенилбордихлорида поддерживали при —30, —20°. Смеси давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали затем в течение 2 *ч*. Осадок солянокислого этиламина отфильтровывали, промывали бензолом и высушивали; получали 28 *г* (0,34 *мол*) $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$.

От фильтрата отгоняли бензол, выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали 10 *мл* изопентана и высушивали. Осадок (3,5 *г*) представляет В-трифенил-N-триэтилборазол (II); т. пл. 200—203°. Перегонкой фильтрата выделяли фенилди(этиламино)-бор в виде бесцветной жидкости, т. кип. 97—98° (3 *мм*); d_4^{20} 0,924 n_D^{20} 1,5120. Выход диамина составлял 11,6 *г*, или 33% теорет.

Найдено %: C 68,06; H 9,67; N 15,50; B 5,95
$C_{10}H_{17}N_2B$. Вычислено %: C 68,21; H 9,73; N 15,91; B 6,15

Фенилди(этиламино)бор быстро гидролизуется водой при комнатной температуре, образуя фенилборную кислоту и этиламин; легко окисляется кислородом воздуха.

После отгонки диамина в перегонной колбе оставалось 7,8 *г* темной густой массы. Этот остаток растворяли при нагревании в 15 *мл* смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 1) и выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали и промывали 20 *мл* петролейного эфира. Получено 3,3 *г* В-трифенил-N-триэтилборазола; т. пл. 157—168°. После двух кристаллизаций осадка из смеси бензола и петролейного эфира выделено 2 *г* вещества с т. пл. 198—201°. Таким образом общий выход В-трифенил-N-триэтилборазола составлял 5,5 *г*, или 21% от теорет. После двух дополнительных кристаллизаций вещество плавится при 205—207°.

Найдено %: 73 64; H 7,85; N 10, 94; B 7,93; M 381
$C_{24}H_{30}N_3B_3$. Вычислено %: 73,35; H 7,69; N 10,69; B 8,26; M 393

В-Трифенил-N-триэтилборазол устойчив на воздухе, медленно окисляется при кипячении со щелочной перекисью водорода.

Термическое превращение фенилди(этиламино)бора в В трифенил-N-триэтилборазол 3,5 *г* (0,02 *мол*) фенилди(этиламино)бора, полученного в предыдущем опыте, нагревали при 190—210° в течение 2 *ч*. В начале происходило энергичное выделение этиламина, которое постепенно замедлялось, Кристаллизацией массы из смеси бензол-петролейный эфир выделяли В-трифенил-N-триэтиборазол с т. пл. 202—205° в количестве 0,45 *г*, или 17,3% от теорет; смешанная проба с В-трифенил-N-триэтилборазолом, полученным в предыдущем опыте, плавилась при 202—206°.

Действие анилина на фенилбордихлорид. Фенилди(фениламино)бор (I, R = H; R′=C_6H_5). К перемешиваемой смеси 29,5 *мл* (0,32 *мол*) анилина и 30 *мл* бензола, охлажденной до 5°, прибавляли в течение 30 *мин* смесь 12,7 *г* (0,08 *мол*) фенилбордихлорида и 15 *мл* бензола при температуре, не превышающей 25°. Реакционную массу перемешивали в течение 2 *ч* при комнатной температуре, фильтровали и осадок промывали бензолом. Количество солянокислого анилина составляло 20,6 *г* (0,159 *мол*). От фильтрата отгоняли бензол в вакууме. Остаток представлял светло-желтый густой сироп, который закристаллизовывался при растирании в изопентане. Полученный осадок отфильтровывали и промывали 50 *мл* изопентана. Выход неочищенного фенилди(фениламино)бора составлял 11,9 *г*, или 54,7% от теорет. После двукратной кристаллизации из гексана—изопентана (4 : 1) получали диамин в виде вытянутых шестиугольных пластинок с т. пл. 83,5—85,5° (в запаянном капилляре)

Найдено %: C 78,46; H 6,28; N 10,12; B 3,80
$C_{18}H_{17}N_2B$. Вычислено %: C 79,44; H 6,30; N 10,29; B 3,98

Диамин легко гидролизуется холодной водой, на воздухе окисляется.

Термическое превращение фенилди(фениламино)бора в гексафенилборазол (III) 6,8 *г* (0,025 *мол*) фенилди (фениламино) бора нагревали в течение 1,5 *ч* при 260—270°, при этом отгонялось 0,67 *г* анилина, что составляет 29% теоретически возможного количества. Продукты пиролиза диамина, застывающие при охлаждении в темную стекловидную массу, нагревали с 10 *мл* бензола в течение 1—2 *ч* на кипящей водяной бане; при этом выделялся светлый осадок. Осадок отфильтровывали и промывали бензолом. Количество полученного гексафенилборазола составляло 1,42 *г*, или 31,7% от теорет.

После кристаллизации из 150 *мл* бензола получали мелкие бесцветные иглы, плавящиеся выше 360°

Найдено %: C 80,81; H 5,81; N 7,71; B 5,41
$C_{36}H_{30}N_3B_3$. Вычислено %: C 80,50; H 5,63; N 7,82; B 6,04

Гексафенилборазол не изменяется на воздухе.

Действие диэтиламина на фенилбордихлорид. Фенилди (диэтиламино) бор (I,R=R'=C_2H_5). К раствору 21 *мл* (0,204 *мол*) диэтиламина в 50 *мл* эфира прибавляли при перемешивании, при —70, —60°, в течение 15 *мин* смесь 7,95 *г* (0,05 *мол*) фенилбордихлорида и 8 *мл* эфира. Суспензия давали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 15 *мин* и фильтровали. Осадок солянокислого диэтиламина после промывания эфиром и сушки весил 8,1 *г* (0,074 *мол*). От фильтрата отгоняли растворитель и остаток (8,5 *г*) перегоняли с небольшой колонкой. При второй перегонке фенилди(диэтиламино) бор собирали при 70—72 (0,2 *мм*); выход составлял 1,64 *г*, или 14,1% от теорет.

Найдено %: C 71,18; H 10,75; N 11,30; B 4,82
$C_{14}H_{25}N_2B$. Вычислено %: C 72,41: H 10,85; N 12,07; B 4,66

Всю работу с диаминами проводили в атмосфере азота.

ВЫВОДЫ

1. Действие этиламина, анилина или диэтиламина на фенилбордихлорид приводит к получению N-замещенных фенилдиаминобора.
2. Фенилди(этиламино)бор при нагревании превращается в B-трифенил-N-триэтилборазол
3. Фенилди(фениламино)бор при нагревании превращается в гексафенилборазол.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Jones, C. Kinney, J. Am. Chem. Soc. 61, 1378 (1939).
2. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1144.

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. В. КОСТРОМА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 21. НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ БОРАЗОЛА

Основной метод получения боразола и его гомологов заключается в нагревании при 200—450° аммиакатов или аминатов диборана, алкилдиборанов или триалкилбора. Этим методом впервые был получен боразол [1], а затем его B-алкильные и N-алкильные производные (см. обзорные статьи [2,3]). Боразолы получают также действием литийборгидрида на хлористый метиламмоний [4] или хлористый аммоний [5]; B-трихлорборазол получен из треххлористого бора и хлористого аммония [6]. Действием анилина на BCl_3 синтезирован B-трихлор-N-трифенилборазол [7].

Нами найдено, что при пропускании аммиака в эфирный раствор эфиров арилхлорборных кислот образуются B-триарилборазолы (I) и эфиры арилборных кислот; реакция протекает по уравнению:

$$6\,ArB(Cl)(OR) + 9\,NH_3 = \text{[B-триарилборазол (I): кольцо }B_3N_3H_3\text{, при B — Ar]} + 3\,ArB(OR)_2 + 6NH_4Cl, \quad (1)$$

где Ar = C_6H_5, $n = CH_3 \cdot C_6H_4$, $\alpha = C_{10}H_7$.

Таким путем получены с выходом 83—86,5%, считая на уравнение (1) B-трифенилборазол, B-три-*p*-толилборазол и B-три-α-нафтилборазол. Механизм реакции сводится к образованию сначала эфира B-амино-арилборной кислоты (II), который симметри-

зуется в неустойчивый арилдиаминобор (III), превращающийся затем с отщеплением аммиака в В-триарилборазол

$$ArB\begin{matrix}Cl\\ OR\end{matrix} + NH_3 \rightarrow \underset{(II)}{ArB\begin{matrix}NH_2\\ OR\end{matrix}} \rightarrow \underset{(III)}{ArB\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}} + ArB(OR)_2 \rightarrow (I)$$

В-трифенилборазол получается также при пропускании аммиака в кипящий бензольный раствор фенилбордихлорида с выходом 96%.

В противоположность эфирам В-аминоарилборных кислот (II), эфиры В-этиламиноарилборных кислот термически более устойчивы и их можно перегонять [8]. Однако при нагревании в течение нескольких часов при 270—300° они также претерпевают симметризацию с образованием эфира арилборной кислоты и арил-ди-(этиламино) бора, который затем, отщепляя этиламин, превращается в В-триарил-N-триэтилборазол (IV)

$$ArB\begin{matrix}NHC_2H_5\\ OR\end{matrix} \xrightarrow{270^\circ} ArB(OR)_2 + ArB(NHC_2H_5)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{(IV)}{(ArB)_3(NC_2H_5)_3} + NH_2C_2H_5,$$

(IV): шестичленное кольцо B₃N₃, при каждом атоме N — C_2H_5, при каждом атоме B — Ar.

где $Ar = C_6H_5$, $\alpha = C_{10}H_7$.

Указанным методом получены из эфира В-этиламинофенилборной кислоты В-трифенил-N-триэтилборазол с выходом 72,6%, а из эфира В-этиламино-α-нафтилборной кислоты В-тринафтил-N-триэтилборазол с выходом 46,5%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Изобутиловый эфир *p*-толилхлорборной кислоты

Опыт проводился аналогично ранее описанным [9]. Взято 58 *г* (0,27 *мол*) изобутилового эфира *p*-толилборной кислоты и 48,6 *г* PCl_5. Получено 45 *г* изобутилового эфира *p*-толилхлорборной кислоты с т. кип. 113—115° (8 *мм*) (87,3% от теорет.); n_D^{20} 1,5017; d_4^{20} 0,9919

Найдено %: B 5,29; Cl 17,1
$C_{11}H_{16}BOCl$. Вычислено %: B 5,22; Cl 16,8

2. В-Трифенилборазол (I) $Ar = C_6H_5$

а) В раствор 17,3 *г* (0,088 *мол*) изобутилового эфира фенилхлорборной кислоты [9] в 30 *мл* эфира пропускался сухой аммиак в течение часа. По мере пропускания аммиака выделялся хлористый аммоний (5,8 *г*), который по окончании реакции отфильтровывался. После отгонки растворителя остаток представлял собой смесь жидкости и кристаллов. Кристаллы В-трифенилборазола отфильтровывались (2,85 *г*; т. пл. 180—182°), а фильтрат перегонялся в вакууме. Получено 7,9 *г* (79% от теорет.) изобутилового эфира фенилборной кислоты с т. кип 124—125° (9 *мм*). Остаток после отгонки эфира фенилборной кислоты промывался изопентаном. Получено еще 1 *г* В-трифенилборазола с т. пл. 178—180°; общий выход 86,5% от теорет. После перекристаллизации из смеси бензола с изопентаном вещество имело т. пл. 181—182,5° (в заплавл. капилляре).

Найдено %: C 70,27; H 6,08; B 8,80; N 13,38; *M* 313
$C_{18}H_{18}B_3N_3$. Вычислено %: C 69,94; H 5,87; B 8,51; N 13,60; *M* 308,8

б) В бензольный раствор 6,6 *г* (0,0415 *мол*) фенилбордихлорида [10] пропускался аммиак в течение 30 *мин* при комнатной температуре и 30 *мин* при нагревании до 80°. Выпавший NH_4Cl отфильтрован (4,4 *г*). После отгонки бензола из фильтрата получено 4,1 *г* В-трифенилборазола с т. пл. 180—182°; выход составляет 96% от теорет.

3. В-Три-*p*-Толилборазол (I) $Ar = p\text{-}CH_3 = C_6H_4$

Опыт проводился аналогично описанному (см. получение трифенилборазола). Взято 10 *г* (0,047 *мол*) изобутилового эфира *p*-толилхлорборной кислоты. Получено 4,7 *г* изобутилового эфира *p*-толилборной кислоты с т. кип. 172—173° (16 *мм*) (выход 79,7%) и 2,3 *г* В-три-*p*-толилборазола с т. пл. 185—187°; выход 83% от теорет. После перекристаллизации из смеси бензола с изопентаном вещество имело т. пл. 189—190° в заплавл. капилляре

Найдено %: С 71,90; Н 6,85; В 9,26 N 11,57; *M* 359,5
$C_{21}H_{24}B_3N_3$. Вычислено %: С 71,90; Н 6,85; В 8,97 N 11,90; *M* 350,9

4. В-Три-α-Нафтилборазол (I) $Ar = \alpha\text{-}C_{10}H_7$

В эфирный раствор 19 *г* (0,077 *мол*), изобутилового эфира α-нафтилхлорборной кислоты [10] пропускался аммиак в течение часа. Получено 4,7 *г* NH_4Cl. От фильтрата отгонялся растворитель и остаток перегонялся в вакууме. Получено 7,3 *г* изобутилового эфира α-нафтилборной кислоты с т. кип. 172—174° (8 *мм*); выход 84,2% от теорет. Остаток от перегонки промывался изопентаном. Получено 5 *г* В-три-α-нафтилборазола (84,9% от теорет.) с т. пл. 179—181°. После перекристаллизации т. пл. 185—187° (в заплавл. капилляре)

Найдено %: С 78,33; Н 5,44; В 6,61; N 9,03; *M* 449,8
$C_{30}H_{24}B_3N_3$. Вычислено %: С 78,52; Н 5,23; В 7,07; N 9,16; *M* 458,9

5. В-Трифенил-N-триэтилборазол (IV) $Ar = C_6H_5$

К эфирному раствору 32 *г* (0,162 *мол*) изобутилового эфира фенилхлорборной кислоты прибавлялось при охлаждении (—70°) 15 *г* (0,33 *мол*) этиламина. По окончании прибавления реакционная смесь перемешивалась в течение часа. Получено 13,2 *г* $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$ с т. пл. 107—110°. После отгонки эфира остаток нагревался при 270° в течение 3 *ч*. Выделившийся В-трифенил-N-триэтилборазол отфильтровывался (6,26 *г*; т. пл. 202—205°), а фильтрат перегонялся в вакууме. Получено 12,7 *г* изобутилового эфира фенилборной кислоты с т. кип. 127—128° (11 *мм*); выход 79%. Остаток после отгонки промывался изопентаном. Получено еще 1,1 *г* производного боразола с т. пл. 201—205°; общий выход 72,6% от теорет. После перекристаллизации т. пл. 205—206° (в заплавл. капилляре)

Найдено %: С 73,31; Н 7,64; В 8,12; N 10,55
$C_{24}H_{30}B_3N_3$. Вычислено %: С 73,37; Н 7,69; В 8,26; N 10,69

6. В-Три-α-нафтил-N-триэтилборазол (IV) $Ar = \alpha\text{-}C_{10}H_7$

В опыт взято 11 *г* (0,044 *мол*) изобутилового эфира α-нафтилхлорборной кислоты и 4 *г* (0,088 *мол*) этиламина. Опыт проводился аналогично описанному. Остаток после отгонки эфира нагревался при 300—305°. Получено 3,4 *г* изобутилового эфира α-нафтилборной кислоты с т. кип. 174—175° (11 *мм*); выход 53% и 1,8 *г* В-три-α-нафтил-N-триэтилборазола (46,5% от теорет.) с т. пл. 259—267°. После перекристаллизации т. пл. 269—271°. Найдено %: С 79,85; Н 6,75; В 6,21; N 7,98; *M* 534,9. $C_{36}H_{36}B_3N_3$. Вычислено %: С 79,60; Н 6,68; В 5,97; N 7,73; *M* 543,1

ВЫВОДЫ

1. При действии аммиака эфиры арилхлорборных кислот превращаются в В-триарилборазол и эфиры арилборных кислот.
2. Фенилбордихлорид при действии аммиака превращается в В-трифенилборазол
3. При нагревании при 270—300° эфиры В-этиламиноарилборных кислот превращаются в В-триарил-N-триалкилборазолы и эфиры арилборных кислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Stock, E. Pohland, Ber. 59, 2215 (1926).
2. E. Wiberg, Naturwissenschaften 35, 182 (1948).
3. А. Ф. Жигач и Л. Н. Кочнева, Усп. хим. 25, 1267 (1956).
4. G. Schaeffer, E. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 71, 2143 (1949).
5. G. Schaeffer, R. Scharffer, H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 73, 1612 (1951).
6. C. Brown, A. Lanbengayer J. Am. Chem. Soc. 77, 3699 (1955).
7. B. Jones, C. Kinney, J. Am. Chem. Soc. 61, 1378 (1939).
8. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 646.
9. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 376.
10. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1144.

М. Г. ВОРОНКОВ и Б. Н. ДОЛГОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АЛКОКСИСИЛАНОВ

СООБЩЕНИЕ 9. β-ФТОРЭТОКСИСИЛАНЫ*

β-Хлоралкоксисиланы принадлежат к хорошо изученному классу кремнеорганических соединений. Наиболее простым и удобным методом их синтеза является реакция соответствующих хлорсиланов с органическими α-окисями **, протекающая преимущественно по схеме:

$$\rangle Si-Cl+\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}-R\rightarrow\ \rangle Si-O-CH(CH_2Cl)R,$$

где R=H, алкил, CH_2Cl и т. д.*** (ср., напр., [2,3]). Аналогичным образом окись этилена реагирует и с бромсиланами [4]. Кроме того, β-хлоралкоксисиланы могут быть получены взаимодействием β-хлорзамещенных спиртов с соответствующими хлорсиланами [5—8], алкоксисиланами [9,10], β-хлоралкилнитритами [11] или сульфидом кремния [12].

В противоположность этому β-фторалкоксисиланы в литературе не описаны. Мы пытались получить их реакцией соответствующих фторсиланов с окисями олефинов по схеме:

$$\rangle Si-F+\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}\rightarrow\ \rangle Si-O-CH_2CH_2F,$$

однако, потерпели неудачу. Оказывается, что фтористый кремний не присоединяется к окисям этилена или пропилена (в среде эфира или без него) при температурах от —70° до +30°, а вызывает их конденсацию, т. е. ведет себя так же, как и фтористый водород в этих условиях [13]. При длительном нагревании триэтилфторсилана с окисью пропилена в запаянной трубке при 100—120° оба компонента остаются без изменения.

Нам удалось, тем не менее, получить β-фторэтоксисиланы другими методами. Так например, реакцией переэтерификации кремнеметилового эфира β-фторэтиловым спиртом в присутствии следов $SiCl_4$ нами получен с выходом 70% тетра (β-фторэтокси) силан. Аналогичным образом, переэтерификацией триэтилметоксисилана нами получен с выходом 75% триэтил (β-фторэтокси) силан. Эти реакции можно представить общей схемой:

$$\rangle Si-OCH_3+HOCH_2CH_2F\xrightarrow{H^+}\ \rangle Si-OCH_2CH_2F+CH_3OH.$$

Триэтил-(β-фторэтокси)силан также получен нами с выходом 80% по разработанному нами методу [14] реакцией триэтилсилана с β-фторэтиловым спиртом по схеме:

$$R_3SiH+HOCH_2CH_2F\xrightarrow{FCH_2CH_2OK}R_3SiOCH_2CH_2F+H_2$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ****

β-Фторэтиловый спирт получен реакцией этиленхлоргидрина с безводным KF в среде глицерина при 180° и имел т. кип. 103,5° (765 *мм*). Окиси этилена и пропилена (т. кип 34,0°)—продажные чистые тщательно высушенные препараты. Триэтилфторсилан, полученный реакцией триэтилхлорсилана с KHF_2 или NH_4HF_2, имел т. кип. 109,5°; n_D^{20} 1,3902. Триэтилсилан, триэтилметоксисилан [14] и тетраметоксисилан [15] описаны ранее. Фтористый кремний получен действием концентрированной серной кислоты на тесную смесь безводных Na_2SiF_6 и SiO_2 и тщательно освобождался от следов HF.

Тетра (β-фторэтокси) силан. К смеси 64,1 *г* (1 *мол*) β-фторэтилового спирта и 38,1 *г* (0,25 *мол*) тетраметоксисилана прибавляют 0,5 *мл* $SiCl_4$, после чего смесь перегоняют на колонке эффективностью 10ТТ. При этом получено 32,6 *г* метилового спирта и 49,1 *г*

* Сообщение 8, см. [1];

** Осуществить сходную реакцию присоединения хлорсиланов к алкиленсульфидам нам не удалось.

*** При $R=CH_2Cl$ реакция идет только по этой схеме. При $R=CH_3$ также образуется и продукт аномального присоединения.

**** Совместно с Н. А. Дмитриевой и Н. П. Харитоновым.

(70%) тетра-(β-фторэтокси)силана с т. кип. 244—249°. После вторичной перегонки на колонке он имел т. кип. 258,0° (766 *мм*); d_4^{20} 1,2750; n_D^{20} 1,3891.

Найдено %: Si 9,68; 10,07
$C_8H_{16}F_4O_4Si$. Вычислено %: Si 10,01

Триэтил-(β-фторэтокси)силан. К раствору 0,5 *г* металлического калия в 12,8 *г* (0,2 *мол*) β-фторэтилового спирта прибавляют 11,6 *г* (0,1 *мол*) триэтилсилана. Смесь нагревают с обратным холодильником до кипения в течение трех часов. За это время выделилось 2,2 *л* водорода. При перегонке на колонке продукта реакции, предварительно отогнанного от осадка алкоголята, получено 14,8 *г* (80%) триэтил (β-фторэтокси) силана с т. кип. 173,5° (764 *мм*); d_4^{20} 0,9062; n_D^{20} 1,4129.

Найдено %: Si 15,52; 15,59
$C_8H_{19}FOSi$. Вычислено %: Si 15,74

Триэтил-(β-фторэтокси)силан также получен с выходом 75% аналогично тетра-(β-фторэтокси)силану переэтерификацией триэтилметоксисилана β-фторэтиловым спиртом.

ВЫВОДЫ

Впервые получены и описаны β-фторэтоксисиланы и предложены пути синтеза соединений этого типа.

Ленинградский ордена Ленина государственный университет
им. А. А. Жданова
и Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
8.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, В. П. Давыдова, ЖОХ, **27**, 1593 (1957).
2. S. Nitzsche, Naturf. u. Med. in Deutschland 1939—1946, B 23, т. 1, S. 267, 1949.
3. М. К. Романцевич. Взаимодействие α-окисных соединений с органохлорсиланами, канд. диссерт., Львов, 1956.
4. W. F. Gilliam, R. N. Meals, R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1161 (1946).
5. F. Taurke, Ber. 38, 1661 (1905); Lieb. Ann. **143**, 217 (1905).
6. A. Dearing, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. **50**, 3058 (1928).
7. Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, **10**, 1717 (1940)
8. W. J. Jones, L. H. Thomas, E. H. Pritchard, S. T. Bowden, J. Chem. Soc. **1946**, 824
9. Д. Ridge, M. Todd, J. Chem. Soc. **1949**, 2637.
10. М. Г. Воронков, Научная сессия ЛГУ, 1953—1954 гг. Тезисы докладов, стр. 19, Л. 1954.
11. W. Bolzani, Герм. пат. 459138 (1928); Zbl. **1928**, **2**, 1716.
12. J. B. Culbertson, H. de, W. Erasmus, R. M. Fowler, ам. пат. 2569747 (1951); Ch. Abs. **46**, 3558 (1952).
13. И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, И. П. Петров, ЖОХ, **19**, 95 (1949)
14. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, М. Г. Воронков, ЖОХ, **24**, 1178 (1954)
15. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, ЖПХ, **24**, 93 (1951)

С. Л. КИПЕРМАН, А. А. БАЛАНДИН и И. Р. ДАВЫДОВА

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА С КИСЛОРОДОМ

Экспериментальное определение величин энергии связи поверхности катализаторов с реагирующими молекулами имеет существенное значение для теории катализа. Величины энергии связи для различных участков поверхности катализатора могут быть получены при помощи метода адсорбционно-химических равновесий [1]. Метод заключается в изучении равновесия реакции на поверхности катализатора с участием адсорбированного вещества X и веществ, находящихся в газовой фазе (V) и (XV), например:

$$X_{(\text{адс})} + Y_{(\text{газ})} = XY_{(\text{газ})}. \quad (1)$$

Равновесие (1) может осуществляться при помощи реакции

$$[Me] + XY = [Me]\,X + Y \tag{2}$$

в прямом или обратном направлении. [Me] — атом поверхности катализатора, в сопоставлении с аналогичной реакцией, в которой участвует объемная фаза катализатора Me:

$$Me + XY = MeX + Y. \tag{3}$$

Комбинируя экспериментальные данные по равновесию (2) с табличными для равновесия

$$X_{(газ)} + Y_{(газ)} = XY_{(газ)}, \tag{4}$$

получаем соответствующие величины для равновесия

$$[Me] + X = [Me]\,X. \tag{5}$$

Равновесие (2) может быть осложнено адсорбцией других компонентов

$$[Me] + Y = [Me]\,Y, \tag{6}$$

которую следует учитывать.

Вычисляя изменение свободной энергии для реакции (2) при разных покрытиях поверхности и сравнивая их с величинами для реакции (3) объемной фазы, получаем величины избыточной свободной энергии реакции на поверхности. Принимая, что изменение свободной энергии $\Delta(\Delta F^\circ)$ при переходе от реакции объемной фазы к реакции на поверхности, в основном обусловлено изменением теплосодержания на разных участках поверхности, а не изменением энтропии, мы имеем величины избыточного теплосодержания $\Delta(\Delta H)$ для реакций (2) и (3), откуда, используя табличные данные для равновесия (4), получаем величины ΔH и ΔF° для реакции (5) на поверхности. Учитывая значения теплоты диссоциации Dx_2 молекулы X_2, вычисляем энергию связи $Q_{O-[Me]}$

$$Q_{x-[Me]} = \frac{\Delta H + {}^1/_2 D_{x_2}}{n}, \tag{7}$$

где n — валентность X. Величины ΔH можно получить и без указанного предположения, изучая равновесие (2) при разных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения энергии связи $Q_{O-[Ni]}$ нами была выбрана, в первую очередь, реакция

$$[Ni]O + H_2 = [Ni] + H_2O, \tag{8}$$

т. е. реакция (2) справа налево, где Me = Ni, X = O, У = H_2, ХУ = H_2O. Равновесие изучалось в цельнопаянном приборе, состоящем из кварцевого сосуда со змеевиком, обогреваемом вертикальной блочной печью, температура которой поддерживалась с точностью $\pm 0{,}5^\circ$ и измерялась хромель-алюмелевой термопарой при помощи потенциометра ПП. Сосуд соединялся с циркуляционной системой, состоящей из стеклянного электромагнитного циркуляционного насоса с принудительным поднятием клапанов и ловушек, и с линией высокого вакуума. Попадание паров ртути на катализатор исключалось ловушками, охлаждаемыми жидким азотом, и ловушкой с металлическим кадмием. Отдельные части прибора могли отключаться при помощи кранов. Отсутствие влияния паров смазки было проверено специальными опытами. Кроме основного количества катализатора, загружаемого на дно сосуда, над ним в том же сосуде подвешивалось 0,2 *г* того же катализатора в ампуле на чувствительной вольфрамовой спирали, что позволяло контролировать изменение веса катализатора при помощи катетометра и проводить на любой стадии работы определение удельной поверхности. В сосуд загружалось 4,88 *г* никелевого катализатора (в пересчете на NiO) в виде основного карбоната никеля, приготовленного по рецепту Франсуа-Россетти и Имелика [2]. Катализатор подвергался разложению при температурах 300—400° и давлении 10 *мм* рт. ст. в течение 7 *ч*, при этом достигалось полное превращение в NiO. Удельная поверхность, определенная после разложения по адсорбции азота при — 195,5°, оказалась равной 22 *м²/г*.

В описываемой серии опытов производилось постепенное снятие кислорода с поверхности катализатора пропусканием электролитического водорода при малых давлениях, освобожденного от следов кислорода и других примесей, и циркуляцией до установления равновесия, отвечающего данной степени покрытия поверхности кислородом. Достижение равновесия контролировалось постоянством давления по манометрам ВТ-2, УТВ-49 и мембранному, а также вымораживанием образующейся воды (после отключения сосуда) и повторным возвращением ее в систему, с повторной циркуляцией над катализатором. Количество образующейся воды определялось по изменению давления до и после отключения сосуда и вымораживания и непосредственно, после размораживания, по мембранному манометру, а также циркуляцией через натриевое зеркало или ампулу с перхлоратом магния, подвешенную на чувствительной

спирали. Сопоставление количеств воды с убылью водорода давало величину адсорбции водорода. Перед опытами и между ними катализатор откачивался до 10^{-6} *мм* рт. ст. и в течение всей работы не соприкасался с воздухом. Опыты проводились при 400°, а также при 321°. Количество кислорода на поверхности рассчитывалось как среднее для граней 100 и 110 кубической решетки NiO, постоянная которой равна $2{,}08_6$ Å [3]. Величины изменения свободной энергии для реакции $H_2 + {}^1/_2\,O_2 = H_2O$ вычислялись по общей формуле, приводимой Томсоном [4]. Воспользоваться выражениями, приводимыми этими авторами для реакций

$$NiO + H_2 = Ni + H_2O, \tag{9}$$

было невозможно, так как для интересующих нас температур формулы оказываются неточными, давая величины P_{H_2O}/P_{H_2}, отличающиеся от экспериментально найденных в других работах более, чем на порядок. Для вычисления свободной энергии этой реакции мы использовали данные Богацкого [5], изучавшего указанное равновесие в интервале 450—1000°, экстраполировав его выражение для расчета P_{H_2O}/P_{H_2} на температуры 400 и 321°*. Результаты приведены в таблице 1, в которой величины ΔF^0 и ΔH относятся к реакции $[Ni] + {}^1/_2 O_2 = [Ni]O$, изучаемой при помощи равновесия [8], причем мы исходили из величин ΔH той же реакции (9) для объемной фазы, равной —58 800 *кал/моль* [4, 6].

Как видно из таблицы, равновесное соотношение P_{H_2O}/P_{H_2} по мере снятия кислорода с поверхности уменьшается, достигая величины, характеризующей объемную фазу. Адсорбция водорода оказалась невелика. В первых опытах, не приведенных в таблице, в начале снятия кислорода, при давлениях порядка 10^{-2} *мм* рт. ст., адсорбция незначительна, в области средних покрытий поверхности катализатора кислородом адсорбция водородом достигала не более 20% покрытия поверхности, свободной от кислорода.

Величины, приведенные в таблице, вычислены по уравнению (7) с использованием значения $D_{X_2} = 118{,}4$ *ккал* [7]. Как видно, область средних покрытий поверхности катализатора кислородом характеризуется величинами $Q_{O-[Ni]}$ 57,1—57,9 *ккал*. Величина, рассчитанная из значений ΔF^0 для температур 400 и 321° при степени покрытия поверхности 0,47 (без пренебрежения изменением энтропии при переходе от реакции объемной фазы к реакции на поверхности), равна 57,6 *ккал*, т. е. весьма близка к приводимым в таблице, что показывает справедливость сделанного выше допущения.

Величины $Q_{O-[Ni]}$ оказываются мало чувствительными к изменению степени покрытия поверхности. В предыдущей работе [8] нами были получены значения $Q_{O-[Ni]}$ для металлических никелевых катализаторов при помощи кинетического метода [9], равные 54,8—57,8 *ккал*. Таким образом, можно сделать вывод, что величина $Q_{O-[Ni]}$ мало зависит от характера объемной фазы — Ni или NiO. Реакция (8) справа налево недавно была изучена в работе Гонзалеса и Парравано [10], которая появилась в печати, когда публикуемая часть наших экспериментов была закончена (см. [8]); энергия связи, вычисляемая из данных этих авторов для 100—300° $Q_{O-[Ni]} = 57{,}7$—$57{,}9$ *ккал*, в согласии с полученной нами.

Таблица

Температура в °C	Исх. давл. H_2 (*p* в *мм* рт. ст.)	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Степень покрытия поверхности кислородом	Степень покрытия свободной поверхности водородом	$-\Delta F^0$, в *ккал*	$-\Delta H$, в *ккал*	$Q_{O-[Ni]}$ в *ккал*
400	2,01	186,0	0,63	0,19	43250	55070	57,1
400	1,39	112,8	0,60	0,14	43910	55730	57,4
400	1,00	56,8	0,47	0,10	44830	56650	57,9
400	2,58	10,0	0,22	0,10	46450	58800	59,0
321	0,44	60,7	0,47	0,046	47400	56200	57,7

ВЫВОДЫ

Методом адсорбционно-химических равновесий определены величины энергии связи поверхности никелевого катализатора с кислородом, равные для области средних заполнений 57,1 — 57,9 *ккал*.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.V.1957

* Опытные данные по равновесию (9) у различных авторов не совпадают, возможно из-за трудности учета примеси Ni_2O_3. Мы пользовались данными работы [5] как последней, имеющейся в литературе.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман и М. И. Темкин, ЖФХ 27, 1181 (1953); М. И. Темкин, Сб. «Вопросы хим. кинетики, катализа и реакц. способности», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 484.
2. J. François-Rossetti, B. Jmelic, J. Chim. Phys. a. Chim. Biol. 51, 451 (1954).
3. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, ГИТТЛ, 1950.
4. M.—de—K. Tompson, The total a. free energies of formation of the oxides of 32 metals, Ed. electrochemical corporacion, N. 4, 1942.
5. Д. П. Богацкий, Металлург, № 7, 90 (1937).
6. Bureau of Stand. Circ. 500, W. 1952.
7. П. Котрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.
8. С. Л. Киперман и А. А. Баландин, ДАН 113, № 2, (1957).
9. А. А. Баландин, ЖОХ 16, 793 (1946).
10. O. D. Conzalles, G. Parravano., J. Am. Chem. Soc. 78, 4533 (1956).

И. А. ШИХИЕВ, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Н. В. КОМАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 8. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С СИЛАНАМИ И β-КРЕМНЕСОДЕРЖАЩИМИ СПИРТАМИ

Характерной особенностью простых виниловых эфиров является их способность к реакции присоединения различных гидроксилсодержащих соединений [1]. В предыдущих исследованиях нами было показано, что винилалкиловые эфиры взаимодействуют с кремнесодержащими спиртами [2—4] и с силанолами [5,6] с образованием кремнеорганических ацеталей по схеме:

$$CH_2 = CHOAlk + R_3Si(CH_2)_nOH \rightarrow CH_3 - CH\begin{matrix} OAlk \\ O(CH_2)SiR_3, \end{matrix}$$

где R — одновалентный органический радикал и $n = 0,1$ и 3.

Представлялось интересным изучить реакцию взаимодействия винилалкиловых эфиров с β-кремнесодержащими спиртами и виниларилловых эфиров с силанолами. Реакции проводились под влиянием каталитических количеств 30%-ной соляной кислоты на примере присоединения 4-этилдиметилсилилбутен-1-ола-3 к винилбутиловому эфиру

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2CHOHCH = CH_2 \rightarrow CH_3 - CH\begin{matrix} OC_6H_9 \\ O - CHCH_2Si(CH_3)_2C_2H_5 \\ CH = CH_2 \end{matrix}$$

и риэтилсиланола к винилфениловому эфиру:

$$CH_2 = CHOC_6H_5 + (C_2H_5)_3SiOH \rightarrow CH_3 - CH\begin{matrix} OC_6H_5 \\ OSi(C_2H_5)_3 \end{matrix}$$

Присоединение β-кремнесодержащего спирта к винилбутиловому эфиру происходит в условиях, обычно применяемых для синтеза кремнеорганических ацеталей [2—6], но реакция протекает более вяло и с меньшим тепловым эффектом, тогда как взаимодействия винилфенилового эфира с триэтилсиланолом в аналогичных условиях не происходит. Для проведений этой реакции требуются более жесткие условия (нагревание и т. п.). В связи с этим указанная реакция осложняется побочными процессами

дегидратации силанола и гидролиза продуктов реакции:

$$CH_2=CHOC_6H_5+(C_2H_5)_3SiOH\rightarrow CH_3-\underset{OSi(C_2H_5)_3}{\overset{OC_6H_5}{CH}}+$$

$$+(C_2H_5)_3Si-O-Si(C_2H_5)_3+CH_3-C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow H}\end{matrix}+C_6H_5OH$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза кремнеорганических ацеталей использованны следующие исходные продукты: винилбутиловый эфир; т. кип. 93,8°; n_D^{20} 1,4016; d_4^{20} 0,7792; винилфениловый эфир; т. кип. 155,5°: n_D^{20} 1,5224; d_4^{20} 0,9770; триэтилсиланол; т. кип. 154°; n_D^{20} 1,4332; d_4^{20} 0,8645; 4-этилдиметилсилилбутен-1-ол-3; т. кип. 75° (9 *мм*): n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 0,8530.

Фенилтриэтилсилилацеталь

В трехгорлую колбу емкостью 100 *мл*, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, было загружено 24,0 *г* (0.2 *г-мол*) винилфенилового эфира и 26,5 *г* (0,2 *г-мол*) триэтилсиланола. При перемешивании реакционной смеси прибавлялось две капли 30%-ной соляной кислоты; разогревания не наблюдалось; реакция не шла. После этого реакционная смесь нагревалась при перемешивании в течение 4 *ч* при 75—80°. На следующий день смесь нейтрализована безводным поташом и перегнана под вакуумом. После двукратной перегонки выделено 11,3 *г* гексаэтилдисилоксана, 7,4 *г* фенола и 14,5 *г* (28,7%) вещества с т. кип. 150—151° (16,5 *мм*); n_D^{20} 1,4793; d_4^{20} 9544; найдено *MR* 74,15; для $C_{14}H_{24}SiO_2$ вычислено *MR* 75,57

Найдено %: С 66,19; 66,21; Н 9,88; 9,87; Si 11,03; 11,42

$C_{14}H_{24}SiO_2$. Вычислено %: С 66,61; Н9,58; Si 11,12

Кроме того, из ловушки выделено 3,2 *г* ацетилальдегида.

Приведенные аналитические данные [фр. 150—151° (16 *мм*)] соответствуют финилтриэтилсилилацеталю.

н.Бутил(1-винил-2-диметилэтилсилилэтил)ацеталь

Синтез проводился в описанном приборе. К смеси 7 *г* (0,07 *г-мол*) винилбутилового эфира и 11 *г* (0,07 *г-мол*) 4-этилдиметилсилилбутен-1-олу-3 при перемешивании было прибавлено три капли 30%-ной соляной кислоты. Температура реакционной смеси постепенно поднялась до 46°; после этого она нагревалась при 75° в течение 30 *мин* и перемешивалась 10 *ч* при комнатной температуре. При перегонке выделено 14,7 *г* (80,6%) вещества с т. кип. 92—93° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4371; d_4^{20} 0,8536; найдено *MR* 79,35 вычислено для $C_{14}H_{30}SiO_2$, *MR* 79,65

Найдено %: С 64,82; 64,89; Н 11,44; 11,54; Si 11,34; 11,30

$C_{14}H_{30}SiO_2$. Вычислено %: С 65,05; Н 11,69; Si 10,86

Указанные аналитические данные с т. кип. 92—93° (3 *мм*) соответствуют н.бутил (1-винил-2-диметилэтилсилилэтил)ацеталю.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие винилфенилового эфира с триэтилсиланолом и винилбутилового эфира с 4-этилдиметилсилил-бутен-1-олом-3.
2. Впервые получены фенилтриэтилсилилацеталь и н.бутил(1-винил-2-диметилэтилсилилэтил)ацеталь.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, М., 1952.
2. И. А. Шихиев, ДАН Азерб. ССР **11**, 811 (1956).
3. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 10, 1271.
4. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и В. И. Беляев, ЖОХ **26**, 706 (1956).
5. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 5, 341.
6. М. Ф. Шостаковский и Х. И. Кондратьев, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 7, 811.

В. М. ХАРИТОНОВ, Т. М. ФРУНЗЕ и В. В. КОРШАК

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

СООБЩЕНИЕ 3. О КИНЕТИКЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ε-КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАММОНИЙАДИПИНАТА

Кинетические исследования реакции полимеризации ε-капролактама, проведенные рядом исследователей [1—5], привели к получению важных данных, характеризующих эту реакцию. Однако эти исследования недостаточно полно раскрывают механизм роста макромолекул в процессе полимеризации. С целью выяснения этого механизм нами было предпринято изучение реакции полимеризации ε-капролактама в присутствии гексаметилендиаммонийадипината (соли АГ). Реакция полимеризации ε-капролактама проводилась при температуре 195, 205 и 215° в растворе трикрезола при концентрации

Таблица 1

Начальная концентр. ε-капролактама в %	Температура реакции в °С	Продолжительность реакции в °С	Выход полиамида в % от теорет.	Содержание растворимых в воде олигомеров в %	Мол. вес. полиамида	Количество капролактама, вступившее в реакцию, в *мол* $m_k \cdot 10^{-3}$	Количество образовавш. полиамида в *мол* $m_n \cdot 10^{-5}$
40	215	1,5	15,54	3,24	8510	114,62	152,38
		3,0	19,06	3,25	8650	140,58	183,84
		4,5	22,03	2,53	9090	162,53	202,32
		6,0	23,30	2,09	9530	171,88	204,17
		7,5	24,46	2,05	9630	180,40	211,87
		9,0	25,37	1,82	9960	187,14	212,96
		10,5	25,66	—	10050	190,00	212,98
		12,0	26,28	1,81	10300	193,85	212,99
40	205	1,5	9,35	9,53	7310	68,98	106,74
		3,0	15,29	6,17	7630	112,75	167,13
		4,5	20,19	4,16	8050	148,90	209,28
		6,0	22,86	3,38	8590	168,58	222,08
		7,5	24,35	3,08	8750	179,55	232,19
		9,0	25,44	2,87	8940	187,65	237,38
		10,5	26,27	2,83	9150	193,74	239,67
		12,0	27,06	2,34	9350	199,60	241,59
45	205	1,5	12,93	8,98	7540	107,26	161,04
		3,0	23,88	4,51	8290	196,45	267,99
		4,5	28,63	3,61	8710	237,50	308,00
		6,0	31,31	3,05	9020	260,00	326,21
		7,5	33,45	3,04	9200	277,55	341,24
		9,0	35,09	3,05	9400	291,16	350,49
		10,5	36,13	3,17	9630	299,97	352,14
		12,0	36,38	2,65	9750	301,82	350,39
45	195	3,0	10,13	12,44	7200	84,09	132,14
		4,5	18,47	7,52	7780	153,20	222,83
		6,0	21,18	6,79	8060	175,71	246,69
		7,5	23,20	6,04	8180	192,45	266,22
		9,0	24,69	5,40	8230	204,88	281,70
		10,5	25,44	5,10	8270	211,07	288,80
		12,0	25,90	5,07	8310	214,86	292,58

Таблица 2

Начальная концентр. ε-капролактама	Температура реакции в °С	$m_n \cdot 10^{-5}$*	$(A_2—A_1) \cdot 10^{-3}$	$(M_2—M_1)$	K
40	215	212,98	6,71	340	1,05
40	205	239,55	11,95	410	1,38
45	205	351,01	20,66	350	0,98

* Средняя величина за последние 3 *ч* реакции.

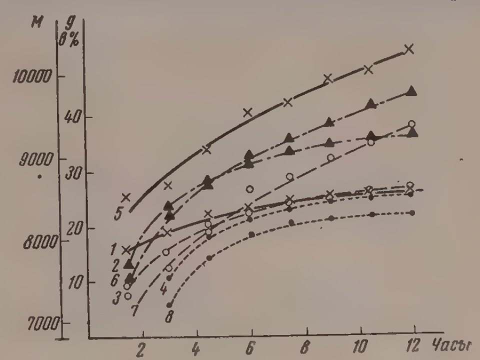
исходного мономера 40 и 45%. Условия проведения опытов были такие же, как и в реакции поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами, описанной нами ранее [6]. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на фиг. 1,2,3.

Приведенные в графах 7 и 8 этой таблицы величины вычислялись по формулам:

$$m_k = \frac{p \cdot H}{M_k b} \quad \text{и} \quad m_n = \frac{p \cdot H}{M_n\, b}$$

где p — общий начальный вес реакционного раствора за вычетом реакционной воды соли АГ; b — вес пробы в граммах; M_k молекулярный вес ε-капролактама; M_n — молекулярный вес полиамида; H — вес полиамида в пробе в граммах.

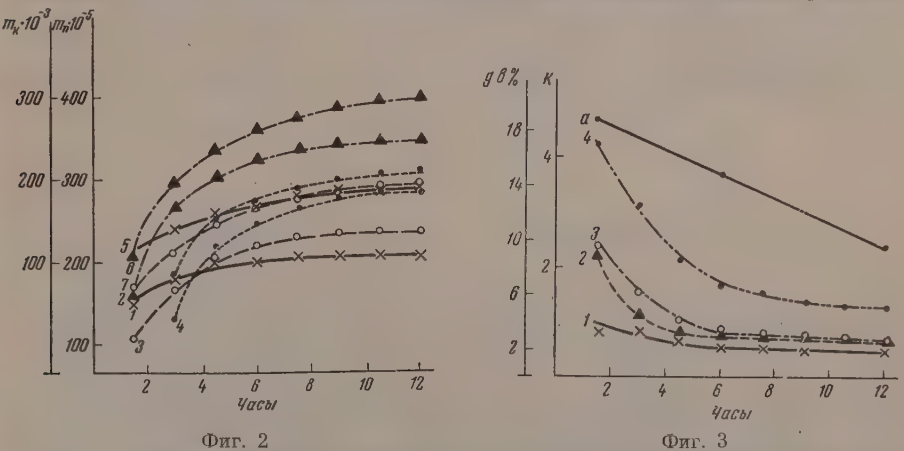
Как видно из полученных данных, сначала происходит быстрый рост количества полимера и его молекулярного веса (фиг. 1). По мере протекания реакции число молей полиамида растет сначала быстро, а затем, достигнув определенного уровня, перестает изменяться (фиг. 2). Можно считать, что увеличение числа молей полиамида на последних этапах реакции происходит за счет гидролиза макромолекул полиамида, а также ε-капролактама под действием воды, выделяющейся при поликонденсации концевых групп макромолекул полиамида. При этом в результате обменных реакций



Фиг. 1. Изменение выхода (g) и молекулярного веса (M) полиамида в процессе полимеризации ε-капролактама

1 и *5* — соответственно g и M при 215°; $c = 40\%$
2 и *6* — » g и M при 205°; $c = 45\%$
3 и *7* — » g и M при 205°; $c = 40\%$
4 и *8* — » g и M при 195°; $c = 45\%$

(c — начальная концентрация мономера)



Фиг. 2 Фиг. 3

Фиг. 2. Изменение выхода полиамида (m_n) и количества мономера, вступившего в реакцию (m_k) в молях

1 и *5* — соответственно m_n и m_k при 215°; $c = 40\%$
2 и *6* — » m_n и m_k при 205°; $c = 45\%$
3 и *7* — » m_n и m_k при 205°; $c = 40\%$
4 и *8* — » m_n и m_k при 195°; $c = 45\%$

c — начальная концентрация мономера)

Фиг. 3. Изменение коэффициента полидисперсности (K) полиамида в процессе полимеризации ε-капролактама [при температуре 215° и начальной концентрации (c) 40% — кривая a]

Изменение выхода водорастворимых олигомеров ε-капролактама (g) в процессе его полимеризации при различной начальной концентрации и температуре:

1 — температура 215°; $c = 40\%$, *3* — температура 205°; $c = 40\%$
2 — » 205°; $c = 45\%$, *4* — » 195°; $c = 45\%$

(ацидолиза, аминолиза, амидолиза) имеет место уменьшение коэффициента полидисперсности получаемого полиамида (фиг. 3), а также уменьшение количества растворимых в воде олигомеров, которые превращаются в полимеры большего молекулярного веса.

Из выражения $K = \frac{113{,}156\,(A_2 - A_1)}{m_n\,(M_2 - M_1)}$, где M_2 и M_1— молекулярные веса полиамида, A_1 и A_2— количество молей ε-капролактама, вступившего в реакцию; m_n— число молей полиамида, легко определить, что величина K будет равна единице, если весь вступивший в реакцию ε-капролактам расходуется на увеличение длины макромолекул. В табл. 2 приведены величины K, вычисленные из экспериментальных данных.

На основании полученных данных было найдено, что процесс полимеризации ε-капролактама протекает как бимолекулярная реакция с энергией активации, равной 24 150 *кал/мол*.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика полимеризации ε-капролактама и показано, что механизм роста макромолекул изменяется на разных стадиях процесса.
2. Показано, что полимеризация ε-капролактама протекает как бимолекулярный процесс.

Научно - исследовательский институт искусственного волокна и
Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 10.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Matthes, Makromol. Chem. 5, 197 (1951).
2. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская и Р. С. Муромова, Ученые записки МГУ 164, 87 (1953).
3. A. Meggy, J. Chem. Soc. 1953, 796.
4. F. Wiloth, Makromol. Chem. 15, 98 (1955).
5. M. Tsuruta, F. Kobayshi, A. Hanawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55, 494 (1952); C. A. 48, 3061.
6. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1000.

В. М. ХАРИТОНОВ, Т. М. ФРУНЗЕ и В. В. КОРШАК

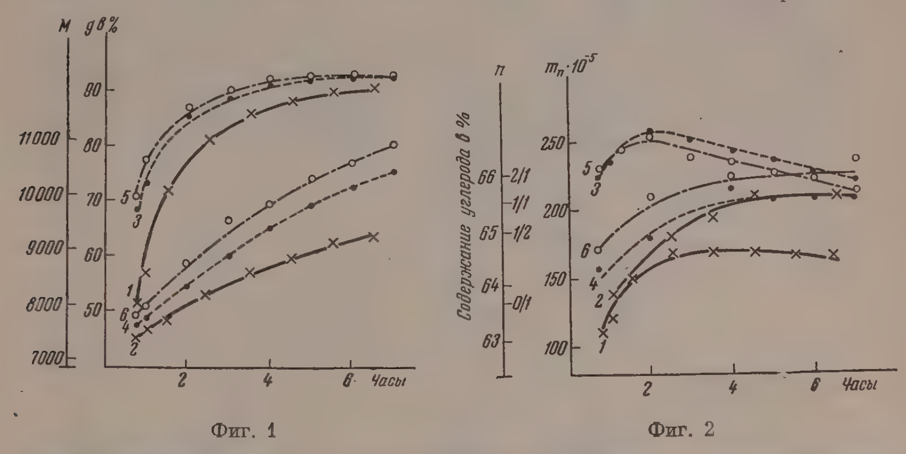
ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

СООБЩЕНИЕ 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ ИЗ СОЛЕЙ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА

Отсутствие кинетических исследований реакции обазования смешанных полиамидов побудило нас заняться этим вопросом, что облегчалось проведенным нами ранее изучением кинетики поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината и гексаметилендиаммонийазелаината, а также полимеризации ε-капролактама [1,2]. Нами была исследована кинетика совместной поликонденсации гексаметилендиаммоний адипината с гексаметилендиаммонийазелаинатом при температуре 205° в растворе трикрезола в таких же условиях, как и ранее [1]. Полученные результаты показаны в таблице и на фиг. 1,2.

Как видно из полученных данных, увеличение суммарной начальной концентрации исходных веществ приводит к возрастанию скорости реакции, так же как и в ранее исследованных нами случаях поликонденсации одной соли [1] (фиг. 1). В то же время изменение начального соотношения исходных веществ при одной и той же суммарной начальной концентрации почти не оказывает влияния на скорость реакции, но приводит к получению полиамидов с большим значением молекулярных весов (фиг. 1). Следовательно, можно сделать вывод, что общие закономерности в смысле влияния концентрации на скорость процесса и на рост молекулярного веса при совместной поликонденсации двух солей остаются в общем теми же, что и при поликонденсации каждой из этих солей в отдельности. Однако имеется существенное отличие между случаем поликонденсации одной соли и совместной поликонденсации двух солей, которое заключается в том, что состав образующегося сополимера в последнем случае в ходе про-

цесса изменяется заметным образом. Как видно из фиг. 2, это изменение передают кривые *2*, *4*,*6*, показывающие изменение содержания остатков азелаиновой кислоты в составе сополимера. Как видим, через час в составе сополимера содержатся, главным образом, остатки адипиновой кислоты. По мере протекания процесса количество азелаиновой кислоты, входящее в состав сополимера, непрерывно возрастает, что сопровождается увеличением содержания углерода, и через 6 *ч* достигается состояние равновесия, причем полиамид имеет тот же состав, что и исходная смесь мономеров.



Фиг. 1 Фиг. 2

Фиг. 1. Изменение выхода (g) и молекулярного веса (M) полиамида в процессе совместной поликонденсации:

1 и *2* — соответственно g и M при $\omega = 1$, $c = 10{,}72\%$
3 и *4* — » g и M при $\omega = 1$; $c = 16{,}00\%$
5 и *6* — » g и M при $\omega = 2$; $c = 16{,}00\%$

(ω — исходное молярное соотношение АзГ/АГ; c — общая весовая концентрация).

Фиг. 2. Изменение числа молей (m_n) полиамида и его состава $\left(n = \frac{\text{АзГ} - 2H_2O}{\text{АГ} - 2H_2O}\right)$ в процессе совместной поликонденсации.

1 и *2* — соответственно m_n и n при $\omega = 1$; $c = 10{,}72\%$
3 и *4* — » m_n и n при $\omega = 1$; c 16,00%
5 и *6* — » m_n и n при $\omega = 2$; $c = 16{,}00\%$

(ω — исходное соотношение АзГ/АГ; c — общая весовая концентрация)

Механизм этого превращения можно понять, если учесть, что наряду с реакцией прямой поликонденсации исходных мономеров имеют место также и обменные реакции, роль которых с течением времени становится все больше. Поскольку адипиновая и азелаиновая кислоты довольно заметно отличаются по своей активности в процессе поликонденсации, как это видно из сравнения энергий активации их солей с гексаметилендиамином, равных соответственно 16 800 *кал/мол* и 20 900 *кал/мол*, то и скорости их в процессе поликонденсации будут сильно отличаться, как это и наблюдается на самом деле [1]. На первом этапе полиамид образуется, главным образом за счет адипиновой кислоты, и в меньшей степени в этом участвует азелаиновая кислота. На втором этапе количество азелаиновой кислоты, входящей в состав полиамида, все больше возрастает и, наконец, через 5—7 *ч* содержание азелаиновой кислоты в полиамиде и в исходной реакционной смеси становится одинаковым.

Таким образом, различие в реакционной способности исходных веществ сказывается лишь на первых этапах реакции и не оказывает никакого влияния на состав конечного продукта этого процесса. По-видимому, это можно объяснить тем обстоятельством, что на первых этапах реакции преобладающим процессом является взаимодействие исходных солей, приводящее к образованию полиамида, содержащего преимущественно остатки более активной адипиновой кислоты. Однако после того, как образовалось заметное количество полиамида, на сцену все в большей степени выступают обменные превращения, происходящие между молекулами образовавшегося полиамида и молекулами исходных веществ, имеющимися в реакционной массе, а также между молекулами полиамида различного состава. В результате этих реакций происходит непрерывно уравнивание состава образующегося полиамида и исходной реакционной массы. Эти обменные реакции, объединяемые под общим понятием «поликонденсационного равновесия», приводят к тому, что состав макромолекул полиамида и остальной исход-

Таблица

№ по пор.	Концентрация мономера в растворе в *мол* 1000г раствора	Время реакции в часах	Выход сополимера в % от теории	Молекулярный вес полимера	Количество образов. сополимера в *мол.* $m \cdot 10^{-5}$	Содержание угл. в сополим. (данные микроан. С в %)
1	АГ=0,21175	0,75	51,52	7360	109,99	
	АзГ=0,21175	1,00	57,32	7480	120,18	63,79
		1,50	72,40	7670	148,32	64,35
		2,50	81,89	8150	167,89	64,89
		3,50	86,54	8550	159,03	65,21
		4,50	88,96	8800	158,85	65,62
		5,50	90,35	9100	156,00	—
		6,50	91,78	9250	155,92	65,60
2	АГ=0,33635	0,75	68,58	7630	224,25	64,35
	АзГ=0,33635	1,00	73,90	7770	237,31	—
		2,00	86,17	8800	259,04	64,89
		3,00	87,29	8870	251,16	—
		4,00	91,65	9400	243,27	65,76
		5,00	92,63	9750	237,04	65,53
		6,00	93,29	10150	229,32	65,66
		7,00	93,64	10440	223,79	65,52
3	АГ=0,21875	0,75	71,31	7790	229,21	64,63
	АзГ=0,4375	1,00	77,70	7970	244,11	—
		2,00	87,72	8730	251,59	65,61
		3,00	90,51	9500	238,56	65,94
		4,00	92,10	9800	235,32	65,94
		5,00	92,88	10270	226,46	65,99
		6,00	93,43	10580	221,11	65,99
		7,00	93,50	10930	214,19	66,28

ной реакционной массы становится одинаковым. Скорость обменных процессов между макромолекулами полиамида достаточно велика, как это было показано нами, а также другими авторами на ряде примеров [3—5]. Таким образом, в результате данного исследования нам удалось экспериментально доказать высказанное ранее предположение о том, что в процессах поликонденсации, в отличие от процессов радикальной полимеризации, состав сополимера определяется не кинетикой процесса, а соотношением исходных веществ и условиями достижения равновесия.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при поликонденсации двух солей гексаметилендиамина в первую очередь вступает в реакцию образования полиамидов соль более активной адипиновой кислоты, и лишь на последних этапах реакции происходит достижение равновесия, при котором состав исходной реакционной смеси и образующегося полиамида становится одинаковым.

2. Доказано, что в процессах поликонденсации состав образующихся полимеров на конечных стадиях процесса определяется соотношением исходных веществ, а не кинетикой отдельных этапов процесса.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР и
Научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступило
10.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1000.
2. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1134.
3. Я. Э. Бернадская и Г. Н. Кудрявцев, сб. «Искусственное волокно», № 3, Гизлегпром, 1952, стр. 88.
4. H. Klare, Technologie und Chemie der Synthetischen Fasern aus Polyamiden. Verlag Technik, Berlin, 1954, стр. 21, 25.
5. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, ДАН 97, 675 (1954).

И. А. ШИХИЕВ, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. В. КОМАРОВ и Л. А. КАЮТЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 2. СИНТЕЗ ТРЕТИЧНЫХ ТРЕХАТОМНЫХ γ-КРЕМНЕСОДЕРЖАЩИХ СПИРТОВ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

В предыдущих наших исследованиях [1—4] был описан разработанный способ получения новых классов кремнеорганических соединений — одноатомных и двухатомных третичных γ-кремнесодержащих спиртов ацетиленового ряда и исследованы некоторые превращения этих соединений. Ступенчатым гидрированием [2] третичных γ-кремнесодержащих спиртов был открыт способ приготовления третичных γ-кремнесодержащих спиртов этиленового ряда и новый способ получения третичных γ-кремнесодержащих спиртов предельного ряда [2] по схемам:

$$R_3SiC\equiv C-C(CH_3)_2-OH \xrightarrow[Pd/CaCO_3]{H_2} R_3SiCH=CH-C(CH_3)_2-OH$$

$$R_3SiC\equiv C-C(CH_3)_2-OH \xrightarrow[Ni-\text{Ренея}]{2H_2} R_3SiCH_2CH_2C(CH_3)_2-OH \xleftarrow[Ni-\text{Ренея}]{H_2} R_3SiCH=CH-C(CH_3)_2-OH$$

(I)

Приведенные реакции, а также взаимодействие этих спиртов с винилбутиловым эфиром:

$$R_3SiC\equiv C-C(CH_3)_2-OH + CH_2=CH-O-C_4H_9 \rightarrow CH_3-CH(OC_4H_9)(OC(CH_3)_2C\equiv CSiR_3)$$

(II)

с уксусным ангидридом:

$$R_2Si(C\equiv C-C(CH_3)_2-OH)_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow R_2Si[C\equiv C-C(CH_3)_2-OCOCH_3]_2$$

(III)

и их дегидратация

$$R_3SiC\equiv C-C(CH_3)_2-OH \rightarrow R_3SiC\equiv C-C(CH_3)=CH_2$$

(IV)

убедительно доказывают строение полученных кремнеорганических ацетиленовых спиртов и правильность предложенной нами схемы синтеза γ-кремнеорганических спиртов.

Взаимодействия моно-и диалкилдихлорсиланов со смешанным алкоголятом магнийбромдиметилэтинилкарбинолов приводит к образованию кремнеорганических спиртов ацетиленового ряда (V—VI):

$$R_3SiC\equiv C-C(CH_3)_2-OH \xleftarrow{R_3SiCl} (CH_3)_2C(C\equiv C-MgBr)(OMgBr) \xrightarrow{R_2SiCl_2} R_2Si(C\equiv C-C(CH_3)_2-OH)_2$$

(V) (VI)

а не кремнеорганических ацетиленовых эфиров (VII), как утверждают некоторые авторы [5]

$$(CH_3)_2C(OMgBr)C\equiv CMgBr + R_3SiCl \rightarrow (CH_3)_2C(OSiR_3)C\equiv CH \quad (VII)$$

Разработанный нами способ получения γ-кремнесодержащих спиртов ацетиленового ряда является общим и вполне пригоден дл приготовления аналогичным путем трехатомных γ-кремнесодержащих спиртов ацетиленового ряда.

В настоящем исследовании мы применили этот способ для получения трехатомных третичных γ-кремнесодержащих спиртов ацетиленового ряда. С этой целью было исследовано взаимодействие смешанного алкоголята магнийбромдиметилэтинилкарбинола с кремнехлороформом, метил-и винилтрихлорсиланами, которое протекает по схеме:

$$(CH_3)_2C(OMgBr)C\equiv C{-}MgBr \xrightarrow{RSiCl_3} RSi[C\equiv C-C(CH_3)_2-OH]_3 \quad (VIII)$$

Следует отметить, что взаимодействие смешанного алкоголята магнийбромдиметилэтинилкарбинола с алкилтрихлорсиланами идет знаительно труднее, чем с моно- и диалкилдихлорсиланами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез $H-Si[C\equiv C-C(CH_3)-(OH)CH_3]_3$

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 29 *г* магниевых стружек и 600 *мл* абс. серного эфира. При охлаждении и энергичном перемешивании прибавляют по каплям 130 *г* (1,2 *г-мол*) бромистого этила. Реакционную смесь нагревают в течение 30 *мин* для полного растворения магния. Затем при сильном охлаждении (—10°) и энергичном перемешивании очень медленно по каплям приливают 50,4 *г* (0,64 *г-мол*) диметилэтинилкарбинола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2—3 *ч* и оставляют па ночь. На следующий день после 2—3 *ч* перемешивания добавляют 1 *г* Cr_2Cl_2 и 0,5 *г* $HgCl_2$ в качестве катализаторов реакции и при сильном охлаждении приливают по каплям 27 *г* (0,2 *г-мол*) кремнехлороформа. Реакционная смесь становится густой и вязкой. После 12—15-*ч* нагревания на водяной бане при 34—35° добавляют 10%-ный водный раствор соляной кислоты до полного растворения осадка. Водный слой отделяют от эфирного и экстрагируют эфиром. Эфирный слой и эфирные вытяжки объединяют вместе и промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4. После этого эфир отгоняют и дают остатку закристаллизоваться. Кристаллический продукт перекристаллизовывают из диоксана; получено 29,7 *г*; выход 53,4% белого кристаллического вещества с т. пл. 163—163,5°

Найдено %: C 64,07; 64,40; H 8,24; 8,32; Si 9,54
$C_{15}H_{22}SiO_3$. Вычислено %: C 64,70; H 7,96; Si 10,09

II. Синтез $CH_3Si(C\equiv C\ C(CH_3)_2-OH)_3$

Синтез проводился аналогичным путем по описанной методике (I). Взято 24 *М*(1 *г-мол*); 109 *г* C_2H_5Br (1 *г-мол*); 42 *г* диметилэтинилкарбинола (1/2 *г-мол*); 25 *г* метилтрихлорсилана (1/6 *г-мол*). При синтезе полученный продукт в количестве 46 *г* после трехкратной перекристаллизации из диоксана имел т. пл. 214°; выход 92% от теорет.

Найдено %: C 65,50; H 8,59; Si 9,34
$C_{16}H_{24}SiO_3$. Вычислено %: C 65,70; H 8,27; Si 9,60

$$\text{III. Синтез } CH_2=CHSi(C\equiv C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH)_3$$

Синтез проводился в таком же приборе по описанной методике (II). Для синтеза взято: 29 *г* магниевых стружек (1,2 *г*-атома), 130 (1,2 *г-мол*) бромистого этила, 50,4 *г* (0,6 *г-мол*) диметилэтинилкарбинола и 32 *г* (0,2 *г-мол*) винилтрихлорсилана. В результате синтеза выделено 40,0 *г* белого кристаллического вещества с т. пл. 172,5—173° (из диоксана); выход 65,7%

Найдено %: Si 9,24; 9,18
$C_{17}H_{24}SiO_3$. Вычислено %: Si 9,22

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция взаимодействия кремнехлороформа метил -и винилтрихлорсиланов со смешанным алкоголятом магнийбромдиметилэтинилкарбинола. При этом получено три представителя нового класса кремнийорганических соединений — трехатомных третичных γ-кремнийсодержащих спиртов ацетиленового ряда.
2. На основе реакции взаимодействия алкилтрихлорсиланов с димагнийдибромдиметилэтинилкарбинолом разработан способ получения трехатомных третичных γ-кремнийсодержащих ацетиленовых спиртов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, ДАН **109**, 3, 344 (1956).
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 10, 1282.
3. И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский и Н. В. Комаров, ДАН Аз. ССР, № 8, 12, 553 (1956).
4. И. А. Шихиев и Л. А. Каютенко, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 991.
5. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская и Ю. П. Егоров, ДАН **93**, 293 (1953).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА и Г. К. КРАСИЛЬНИКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

СООБЩЕНИЕ 4. СИНТЕЗ НОВЫХ ОКСИАЛКАНОВ

Начатое ранее исследование взаимодействия простых виниловых эфиров с ацеталями [1,3] привело к возможности получения полиалкокси- и полифеноксиалканов общей формулы:

$$CH_3-CH(OR)-[CH_2-CH(OR)]_n-CH_2-CH(OR')_2,$$

где R и R′= Alk и Ar, а n — может быть равным от 1 до 5. Оксиалканы можно рассматривать как низкомолекулярные полимеры простых виниловых эфиров с концевой ацетальной или алкоксильной группами. Концевыми группами в цепях полимеров виниловых эфиров могут быть также атом хлора и группа CCl_3 [4, 5]. На основании этого вопрос изучения оксиалканов органически связывается с вопросом изучения природы поливинилалкиловых и ариловых эфиров. Привлечение различных виниловых эфиров и ацеталей в изучаемую реакцию дает возможность получения низкомолекулярных полимерных продуктов с новыми концевыми группами. Взаимодействие простых виниловых эфиров с ацеталями ацетальдегида до настоящего времени было изучено на примерах винилэтилового, винилбутилового и винилфенилового эфиров [1—3].

В настоящем сообщении описан синтез оксиалканов на основе симметричных и смешанных ацеталей ацетальдегида и винилциклогексилового, винилфенилового, этинилвинилбутилового и этинилвинилциклогексилового эфиров. Разнообразные этинилвинилалкиловые эфиры могут быть получены из диацетилена и спиртов по ранее описанному способу [6]. Реакция протекает по уравнению:

$$CH\equiv C-C\equiv CH+ROH\rightarrow CH\equiv C-CH=CH-OR.$$

Привлечение этинилвиниловых эфиров в реакцию с ацеталями привело к получению интересного ряда соединений — оксиалканов, содержащих тройную связь, и дало возможность некоторого суждения о влиянии сопряжения на ход взаимодействия.

Взаимодействие простых виниловых эфиров с ацеталями может протекать по двум направлениям (А и В) и, вероятно, зависит от свойств исходных соединений

$$RCH=CH-OR'+CH_3-CH\begin{matrix}OR''\\OR'''\end{matrix}\rightarrow\begin{cases}RCH_2-CH(OR')-CH_2-CH(OR'')(OR''')\ldots A\\CH_3-CH(OR'')-CHR-CH(OR')(OR''')\ldots B\end{cases}$$

Согласно схеме А, атом водорода из метильной группы ацеталя мигрирует к β-углеродному атому винилового эфира. В схеме В реакция связана с миграцией одной из алкоксигрупп ацеталя к α-углеродному атому винилового эфира. Ранее было показано [1], что в результате взаимодействия винилфенилового эфира с дибутиловым ацеталем был получен дибутоксифеноксибутан, при гидролизе которого выделен 3-феноксибутаналь (ур. 1):

$$CH_2=CH-OC_6H_5+CH_3-CH(OC_4H_9)_2\rightarrow CH_3-CH(OC_6H_5)-CH_2-CH(OC_4H_9)_2$$

$$\xrightarrow{H_2O}CH_3-CH(OC_6H_5)-CH_2-CHO+2C_4H_9OH \qquad (1)$$

Этот факт дает основание для взятых веществ предпочесть направление схемы А изучаемой реакции. В результате этой реакции были получены продукты эквимолекулярного присоединения винилового эфира к ацеталю. Соответственно схеме А эти продукты могут быть представлены формулой $CH_3-CH(OR')-CH_2-CH(OR'')(OR''')$, где $R'=C_6H_{11}$; R'' и $R'''=C_4H_9$ (II); R' и $R''=C_6H_5$; $R'''=C_4H_9$ (III). Кроме того, в случае винилциклогексилового эфира был выделен дибутокситрициклогексоксиоктан (IV), содержащий на одну молекулу ацеталя две молекулы винилциклогексилового эфира. Из трех обследованных эфиров подобный продукт получен только с винилциклогексиловым эфиром, что указывает на большую его активность в этой реакции.

Синтезированные из этинилвинилбутилового эфира и ацеталей соединения, согласно схеме А, могут быть изображены формулой: $CH\equiv C-CH_2-CH(OR)-CH_2-CH(OR')_2$, где R и $R'=C_4H_9$ (V); $R=C_4H_9$; $R'=C_2H_5$ (VI); $R=C_6H_{11}$; $R'=C_2H_5$ (VII)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие винилциклогексилового эфира с дибутиловым ацеталем

В условиях, описанных ранее [1], из 69 *г* (0,4 *мол*) дибутилового ацеталя, 25,5 *г* (0,2 *мол*) винилциклогексилового эфира и 0,1 *мл* 25%-ного эфира BF_3 в серном эфире, при нагревании до 125—130°, была получена смесь, из которой после отгонки не вошедших в реакцию веществ (54 *г*) выделены такие фракции:

Фр. I,	85—114°(5 *мм*);	11,5 *г*
Фр. II,	114—130°(5 *мм*);	7,2 *г*
Фр. III,	130—152°(3 *мм*);	4,1 *г*
Фр. IV,	167—197°(2 *мм*);	13,0 *г*
Остаток		1,3 *г*

После повторных перегонок были выделены следующие продукты: бутилциклогексиловый ацеталь (9 *г*), т. кип. 89°(5 *мм*); n_D^{20} 1,4410; d_4^{20} 0,8933. По литературным данным [7]: т. кип. 125° (26 *мм*): n_D^{20} 1,4415; d_4^{20} 0,8957.

Трибутоксибутан: т. кип. 119—120° (4 *мм*) (4,1 *г*); n_D^{20} 1,4303; d_4^{20} 0,8670.

Дибутоксициклогексоксибутан (II) (4,1 *г*); т. кип. 131—132° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4410; d_4^{20} 0,9069; найдено *MR* 87,50; для $C_{18}H_{36}O_3$ вычислено *MR* 87,35

Найдено %: С 72,40; 72,30; Н 11,90; 12,00
$C_{18}H_{36}O_3$. Вычислено %: С 71,97; Н 12,08

Дибутокситрициклогексоксиоктан (IV) (7,2 *г*); т. кип. 204—205° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 0,9428: найдено *MR* 162,00; для $C_{34}H_{64}O_5$ вычислено *MR* 160,83

Найдено %: С 73,57; 73,66; Н 11,61; 11,706
$C_{34}H_{64}O_5$. Вычислено %: С 73,86; Н 11,67

Найдено *M*: 543,6; 546,6
$C_{34}H_{64}O_5$. Вычислено *M*: 552,89

2. Взаимодействие винилфенилового эфира и бутилфенилового ацеталя

В условиях предыдущего опыта из 12 *г* (0,1 *мол*) винилфенилового эфира и 19,4 *г* (0,1 *мол*) бутилфенилового ацеталя при 70° получено 17,0 *г* (55% от теорет.) 1-бутокси-1,3-дифеноксибутана (III); т. кип. 158° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5175; d_4^{20} 1,0232; найдено *MR* 93,05; для $C_{20}H_{26}O_3$ вычислено *MR* 92,29

Найдено %: C 76,27; 76,47; H 8,31; 8,30
$C_{20}H_{26}O_3$. Вычислено %: C 76,40; H 8,34

Попытки проведения реакции винилфенилового и винилбутилового эфиров с дифениловым ацеталем приводили к осмолению и полимеризации продуктов.

3. Взаимодействие этинилвинилбутилового эфира с дибутиловым ацеталем

11,5 *г* (0,1 *мол*) этинилвинилбутилового эфира и 35 *г* (0,2 *мол*) дибутилового ацеталя с несколькими каплями эфирата BF_3 нагревались при перемешивании до 130—140° в течение 3 *ч*. После нейтрализации катализатора двууглекислой содой смесь фракционировалась в вакууме:

Фр. I, 61—69° (9 *мм*); 38 *г*, смесь исходных веществ
Фр. II, 63—76° (3 *мм*); 1,3 *г*
Фр. III, 110—152° (3 *мм*); 2,0 *г*
Остаток 2,05 *г*

При повторной перегонке фракций выделен 1, 1,3- трибутоксигексин-5 (V); т. кип. 134—135,5° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 0,9087; найдено *MR* 88,78; для $C_{18}H_{34}O_3F$ вычислено *MR* 87,25

Найдено %: C 72,18; 72,36; H 11,02; 11,22
$C_{18}H_{34}O_3$. Вычислено %: C 72,43; H 11,42

Выход трибутоксигексина 40% от теорет. (на вошедший в реакцию эфир).

Подобным образом из диэтилового ацеталя и этинилвинилбутилового эфира был получен диэтоксибутоксигексин (VI); т. кип. 96,5° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9233, найдено *MR* 70,70; вычислено для $C_{14}H_{26}O_3F$ *MR* 69,78; выход 24,3% от теорет.

Найдено %: C 69,56; 69,45; H 11,38; 11,14
$C_{14}H_{26}O_3$. Вычислено %: C 69,41; H 10,81

Из этинилвинилциклогексилового эфира и диэтилового ацеталя ацетальдегида получен диэтоксициклогексоксигексин (VII); т. кип. 110—112° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4826; d_4^{20} 0,9672; найдено *MR* 77,59; для $C_{16}H_{28}O_3F$ вычислено *MR* 76,75 и этоксициклогексоксигексенин (VIII); т. кип. 81° (2 *мм*): n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 0,9504; найдено *MR* 67,61; для $C_{12}H_{22}O_2FF$ вычислено *MR* 65,40

Найдено %: C 76,10; 76,12; H 10,30; 10,11
$C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 75,68; H 9,97

ВЫВОДЫ

1. Распространена реакция простых виниловых эфиров с ацеталями на этинилвинилалкиловые эфиры и смешанные алкилфениловые ацетали.
2. Выделены и охарактеризованы 5 не описанных в литературе алкокси- и фенокси алканов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ДАН 100, № 1, 89 (1955).
2. R. J. Hoaglin, D. H. Hirsh, J. Am. Chem. Soc. 71, 3468 (1955).
3. М. Ф. Шостаковский и В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 362.
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, М. М. Зверов и, Г. И. Плотникова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1236.
5. А. В. Богданова и М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН — в печати.
6. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. К. Красильникова, ДАН 114, № 6 (1957).
7. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 949 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 9

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

Основные химические методы определения примеси изопарафинов к парафинам нормального строения (реакция с пятихлористой сурьмой, хлорсульфоновой кислотой. этиловым эфиром хлорсульфоновой кислоты, азотной кислоты и др.), применяемые до сих пор, мало пригодны при работе с углеводородными смесями. Физические методы (инфракрасные спектры и др.) пока мало доступны для массового использования.

Нами предлагается новая цветная качественная реакция. Она основана на частичном хлорировании изопарафина при нормальной температуре водным раствором хлорного железа, при этом трехвалентное железо восстанавливается в двухвалентное, которое обнаруживается реакцией с феррицианодом калия. Образующаяся при этой реакции турнбулевая синь дает зеленовато-синее кольцо на границе раздела углеводород — водный раствор. Реакция очень чувствительна и позволяет обнаружить в смеси парафинов примесь 1—2% изопарафина. Хлорирование изопарафина протекает на 0,5%, и, поэтому, реакция в указанных условиях не может быть применена для разработки количественного метода определения изопарафинов.

Реакция была проверена на ряде индивидуальных парафиновых углеводородов нормального строения, их смесей с изопарафинами и на парафиновых углеводородах, выделенных из природной нефти и дала положительные результаты только при наличии в смесях парафинов, содержащих третичный атом углерода.

Нафтеновые углеводороды с третичным атомом углерода (например метилциклогексан) дают характерное кольцо турнбулевой сини. Октадецилциклогексан в аналогичных условиях не реагирует с хлорным железом, и только спустя сутки появляется слабое кольцо. Подобное поведение октадецилциклогексана, вероятно, можно объяснить влиянием длины цепи на активность третичного углерода в нафтеновом кольце. Реакцию следует проводить в отсутствие ароматических и непредельных соединений.

Циклогексан, циклопентан, а также углеводороды с четвертичным атомом углерода этой реакции не дают.

Е. М. Терентьева
и Л. М. Розенберг

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
16. VII. 1957

Поправка

В письме редактору А. А. Баландина в № 7 журнала за 1957 г. на стр. 882 первую формулу снизу следует читать так:

$$K + \sum_{r=2}^{r=n} \left[\left(A_{n1} + A_{nr} \right) \ln \left(1 - m_n / A_{n1} \right) + m_n \right] z_r = m_n$$

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

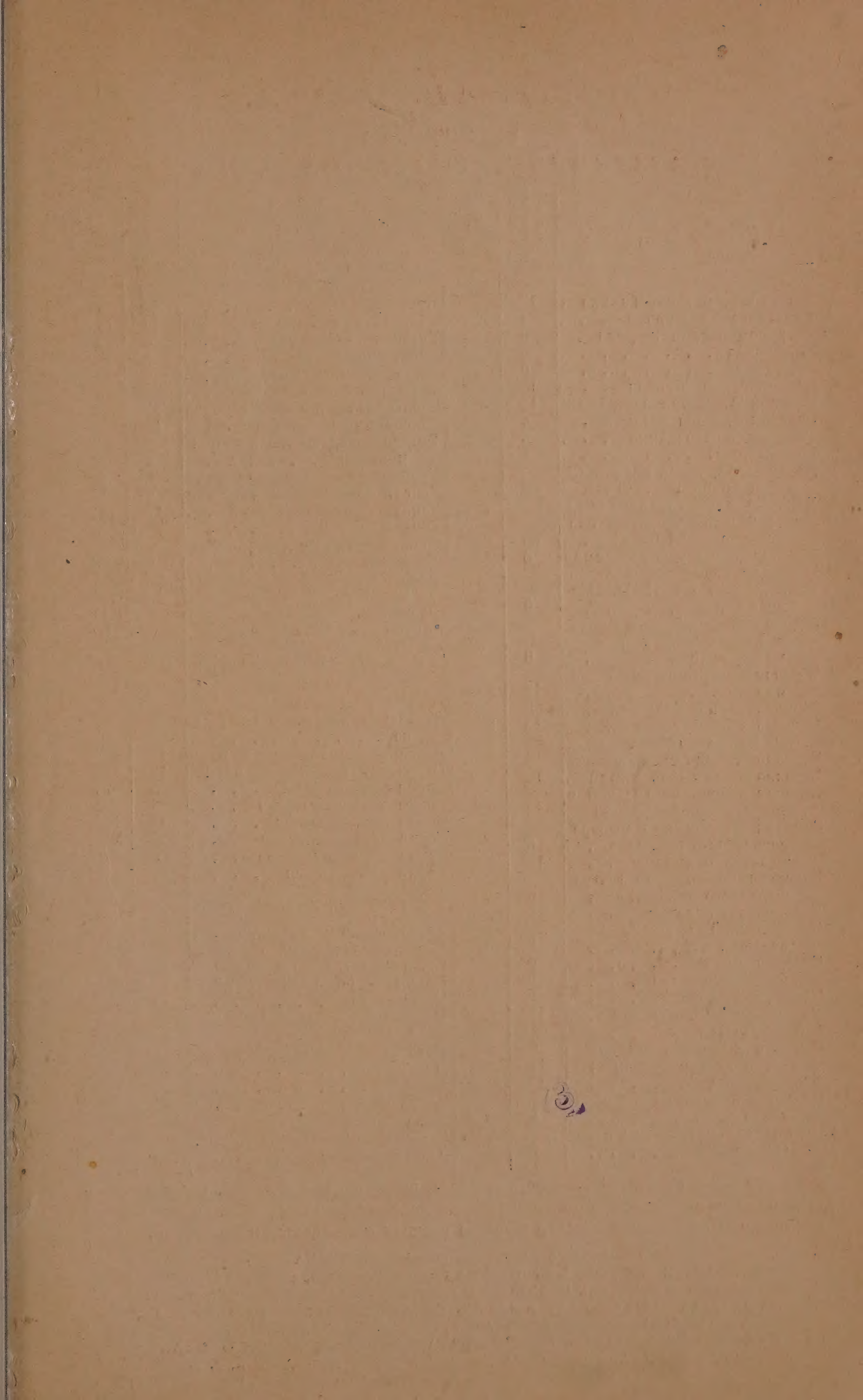
SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO TNE EDITOR

СОДЕРЖАНИЕ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ



Цена 10 р. 50 к.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА

на журналы

АКАДЕМИИ НАУК СССР НА 1958 год

Название журнала	Количество номеров в год	Годовая подписная цена (в рублях)	Название журнала	Количество номеров в год	Годовая подписная цена (в рублях)
Автоматика и телемеханика	12	108	Природа	12	84
Акустический журнал	4	36	Радиотехника и электроника	12	144
Астрономический журнал	6	90	Русская литература	4	40
Биофизика	6	72	Советская археология	4	100
Биохимия	6	90	Советская этнография	6	108
Ботанический журнал	12	180	Советское востоковедение	6	72
Вестник Академии наук СССР	12	96	Советское государство и право	12	144
Вестник древней истории	4	96	Современный Восток	12	36
Вопросы языкознания	6	72	Теория вероятностей и ее применения	4	45
Геохимия	8	72	Успехи математических наук	6	96
Доклады Академии наук СССР (без папок)	36	360	Успехи современной биологии	6	48
Доклады Академии наук СССР (с 6 коленкоровыми папками с тиснением)	36	384	Успехи физических наук	12	144
Журнал аналитической химии	6	72	Успехи химии	12	96
Журнал высшей нервной деятельности им. И. П. Павлова	6	90	Физика металлов и металловедение	6	90
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	45	Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова	12	108
Журнал неорганической химии	12	270	Физиология растений	6	54
Журнал общей биологии	6	45	Энтомологическое обозрение	4	90
Журнал общей химии	12	270	**Известия Академии наук СССР:**		
Журнал прикладной химии	12	180	Отделение литературы и языка	6	54
Журнал технической физики	12	225	Отделение технических наук	12	180
Журнал физической химии	12	270	Отделение химических наук	12	126
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	288	Серия биологическая	6	72
Записки Всесоюзного минералогического общества	6	72	Серия географическая	6	90
Зоологический журнал	12	180	Серия геологическая	12	144
Известия Всесоюзного географического общества	6	54	Серия геофизическая	12	144
Исторический архив	6	90	Серия математическая	6	81
Исторический архив в переплете	6	99	Серия физическая	12	144
История СССР	6	72	**Реферативный журнал, серии:**		
Коллоидный журнал	6	72	Астрономия и геодезия	12	115.20
Кристаллография	6	72	Биология (сводный том) *	24	691.20
Математический сборник	12	144	География (сводный том) *	12	288
Микробиология	6	72	Геология (сводный том) *	12	288
Новая и новейшая история	6	60	Математика	12	172.80
Оптика и спектроскопия	12	144	Машиностроение (сводный том) *	24	734.40
Почвоведение	12	144	Металлургия (сводный том) *	12	504
Приборы и техника эксперимента	6	72	Механика	12	172.80
Прикладная математика и механика	6	81	Физика	12	360
			Геофизика	12	115.20
			Химия (сводный том) *	24	756
			Биологическая химия	24	216
			Электротехника	24	480

Примечание. Серии Реферативного журнала, помеченные звездочкой, издаются одновременно как отдельными выпусками, так и в виде сводного тома. Условия подписки на отдельные выпуски Реферативного журнала имеются в проспектах «Союзпечати».

ГОДОВАЯ И ПОЛУГОДОВАЯ ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ В ГОРОДСКИХ ОТДЕЛАХ «СОЮЗПЕЧАТЬ», КОНТОРАХ И ОТДЕЛЕНИЯХ СВЯЗИ, В ПУНКТАХ ПОДПИСКИ И ОБЩЕСТВЕННЫМИ УПОЛНОМОЧЕННЫМИ НА ЗАВОДАХ И ФАБРИКАХ, В НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТАХ, УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЯХ, УЧРЕЖДЕНИЯХ И ОРГАНИЗАЦИЯХ.

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ ТАКЖЕ В МАГАЗИНАХ «АКАДЕМКНИГА», А ТАКЖЕ КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» — МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., Д. 23